N° C.N.R.S. A.O. 6793

Aix Marseille

11

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Yolande LIMOUZIN

INTERACTION $p\pi$ - $d\pi$ ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET DES SYSTEMES INSATURES.

Soutenue le 5 mai 1972 devant la commission d'examen

MM.	A. GUILLEMONAT	*Président*
	R. CALAS	
	J.C. MAIRE	*Examinateurs*
	J. METZGER	

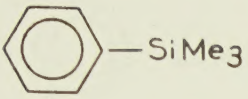
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545820_0007

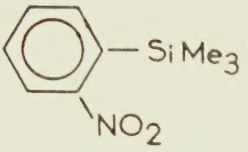
PARTIE EXPERIMENTALE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

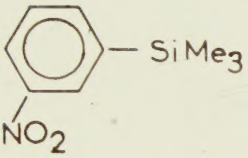
1



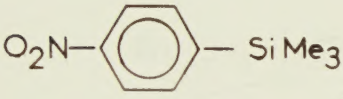
2



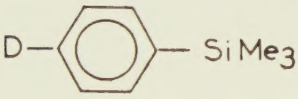
3



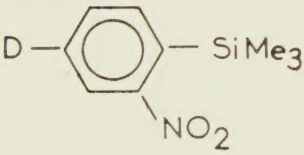
4



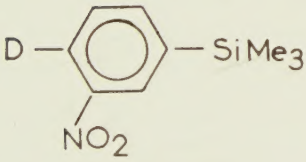
5



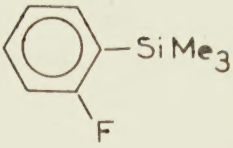
6



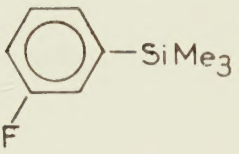
7



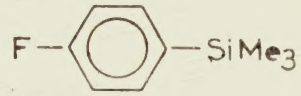
8



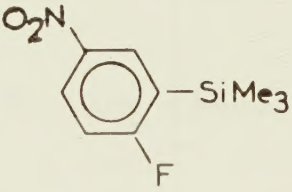
9



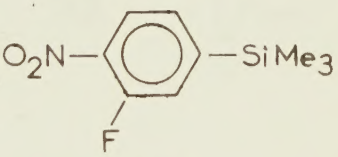
10



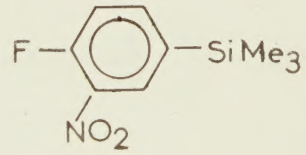
11



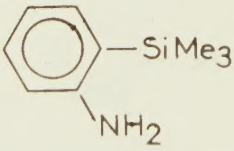
12



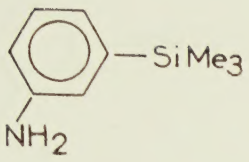
13



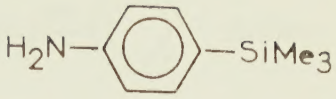
14

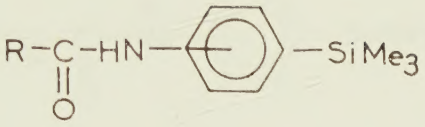


15



16





17 Ortho

18 $R = CH_3$ — Méta

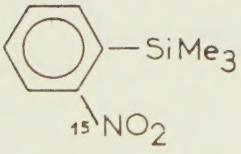
19 Para

20 Ortho

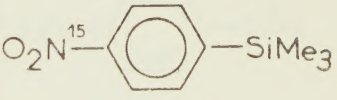
21 $R = C_6H_5$ — Méta

22 Para

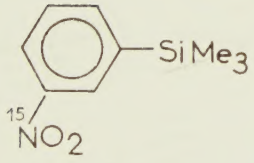
23



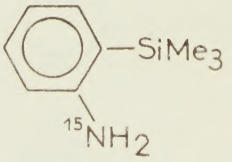
25

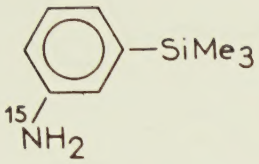


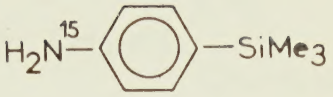
24

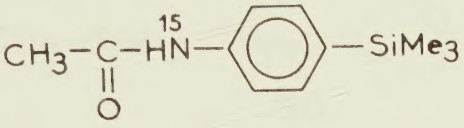


26

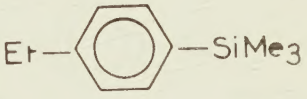


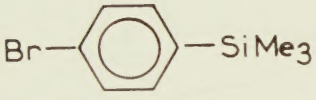
27 

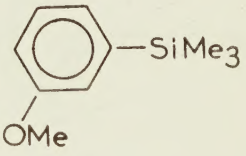
28 

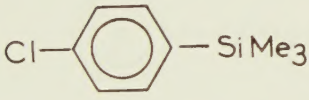
29 

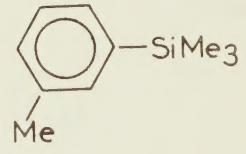
30

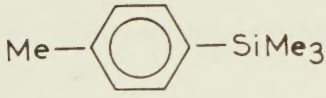
35 

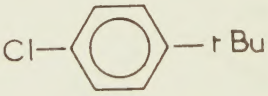
31 

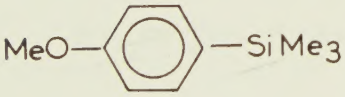
36 

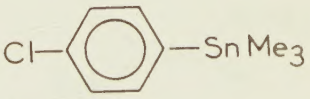
32 

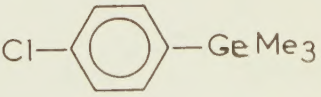
37 

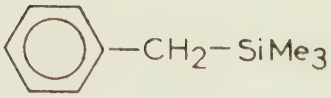
33 

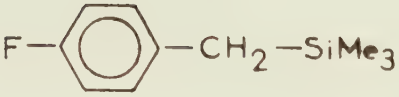
38 

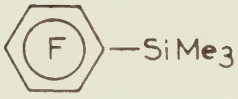
34 

39 

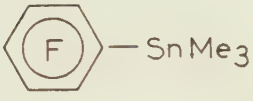
40 

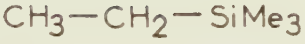
41 

42 

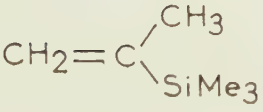
43 

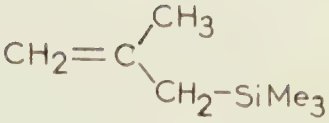
44

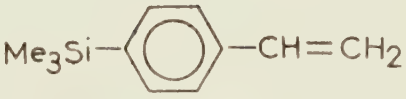
45 

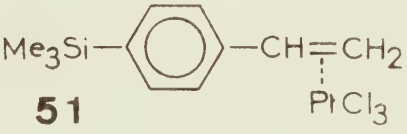
46 

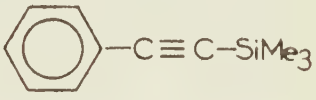
47

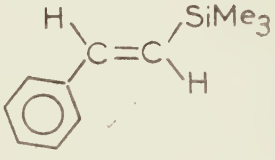
48 

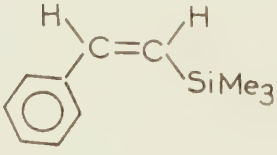
49 

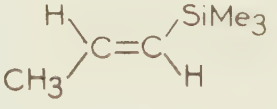
50 

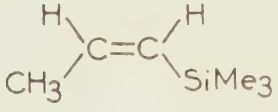
51 

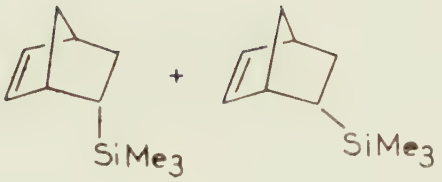
52 

53 

54 

55 

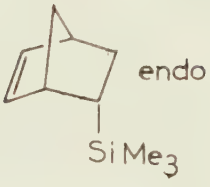
56 



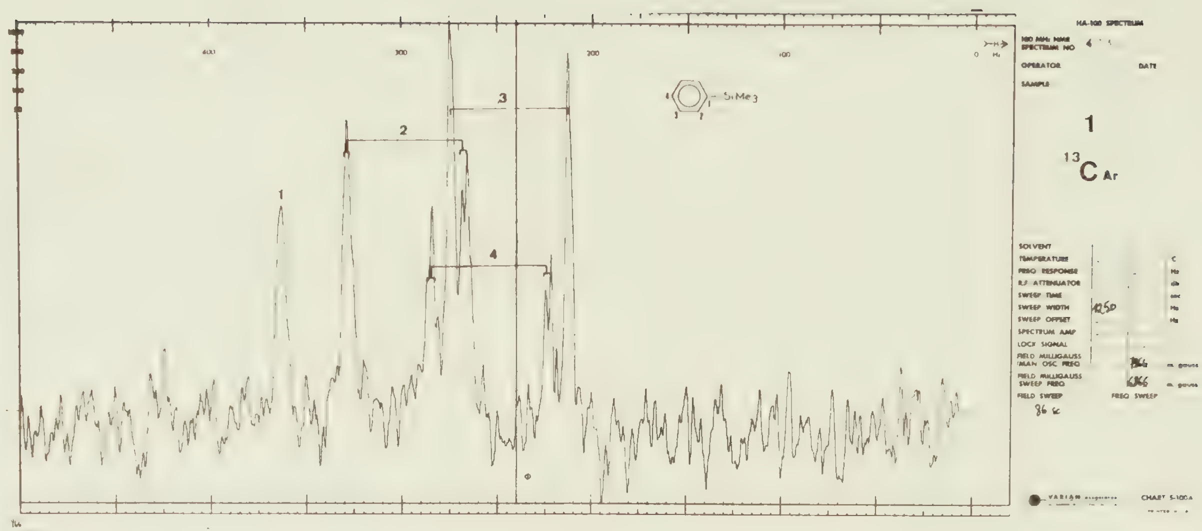
57

58

59



60


HA-100 SPECTRUM
100 MHz NMR
SPECTRUM NO
OPERATOR
DATE
SAMPLE
1
$^{13}C_{Ar}$
SiMe3
1
2
3
4
400
300
200
100
0 Hz
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS
/MAN OSC FREQ
FIELD MILLIGAUSS
SWEEP FREQ
FIELD SWEEP
FREQ SWEEP
VARIAN
CHART S-100A

DESCRIPTION DES REACTIONS.

Dans le but d'étudier l'effet d'orientation des substituants organométalliques sur les réactions de substitution électrophile en série aromatique, nous avons synthétisé de nombreux dérivés aromatique comportant un atome du groupe IVb , le plus souvent le silicium.

Ces dérivés ont été presque toujours obtenus par l'intermédiaire d'un réactif de GRIGNARD Nous distinguerons deux types de synthèse : *La méthode A* qui comporte deux étapes : Formation du magnésien dans l'éther ou le THF anhydres, puis addition de l'halogénure Me_3MCl (M = Si; Sn, Ge).

La méthode B comporte une seule étape : Formation du magnésien et addition simultanée de l'halogénure Me_3MCl.

Nous ferons donc appel à l'une ou l'autre, pour l'obtention des dérivés benzéniques monosubstitués comportant un atome M du groupe IVb , de certains dérivés aromatiques substitués en *ortho*, *méta* et *para*, de dérivés fluorés , de dérivés possèdant une double liaison.

Le *para*-chlorophényl-*tert*-butylbenzène est obtenu par une réaction de type FRIEDEL et CRAFTS en présence de chlorure ferrique anhydre.

Le phényltriméthylsilylacétylène a été préparé par l'intermédiaire d'un lithien.

Les dérivés nitrés ont été synthétisés par nitration du phényltriméthylsilane et des fluorophényltriméthylsilanes substitués en *ortho*, *méta* et *para*.

Le *para*-nitrophényltriméthylsilane est obtenu par action de l'acide nitrique en milieu anhydride acétique sur le *para-bis*-triméthylsilane.

Les amines correspondant aux isomères nitrés précédents ont été synthétisées par hydrogénation sur nickel de RANEY.

Les acétanilides correspondant aux amines ont également été préparés.

Le triméthylsilyl-*endo*-3 bicyclo(2.2.1) heptène-1 est obtenu après addition de $HSiCl_2$ sur le norbornadiène, suivie d'une méthylation.

La plupart de ces produits ont été purifiés en CPV. Nous indiquerons, pour chacun d'eux, la colonne de chromatographie utilisée et entre parenthèses, les trois nombres correspondant successivement aux températures du four, de l'injecteur et du détecteur, exemple : SE 30 (100, 150, 170). Le gaz vecteur est, dans tous les cas, l'hydrogène, et il est utilisé sous une pression de 4 Kg.

Pour permettre au lecteur d'avoir, à la fois, sous les yeux, la partie théorique et les spectres de RMN des produits, ceux-ci ont été regroupés à la fin de ce fascicule. Ils portent, les mêmes numéros que les produits dont la liste est donnée un peu plus loin. Cette même numérotation est utilisée dans la partie théorique.

Pour chaque produit, les références bibliographiques sont données à la fin du paragraphe correspondant, au bas de la même page, et numérotées par des chiffres en exposant.

A la fin de la description de la préparation de chaque produit, il est indiqué dans une rubrique "BUT" à quoi, il a servi, avec renvoi à la page correspondante de la partie théorique.

SYNTHESE DU PHENYLTRIMETHYLSILANE 1 : C_6H_5-$SiMe_3$.

Le phényltriméthylsilane a été préparé par la méthode A qui peut se schématiser de la façon suivante :

1ère étape :

$$C_6H_5\text{-}Br + Mg \xrightarrow{Et_2O} C_6H_5MgBr$$

2ème étape :

$$C_6H_5MgBr + Mg \xrightarrow{Et_2O} C_6H_5\text{-}SiMe_3 + (MgClBr)$$

Les quantités de réactifs utilisées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°/760	d_4^{20}
Mg	24	1,05	25,2			
Et_2O	74	4	300	420	34,6	0,714
C_6H_5Br	157	1,05	165	110	156	1,499
$ClSiMe_3$	108,5	1	108,5	128,4	58	0,846

1- Dans un réacteur muni des accessoires habituels, on ajoute sur le magnésium recouvert d'éther anhydre, le bromobenzène en solution dans l'éther. La réaction est exothermique. Après addition complète du bromure, on met à reflux jusqu'à disparition totale du magnésium.

2- A température ambiante, dans le magnésien précédent, on ajoute lentement, et sous agitation constante, le chlorotriméthylsilane en solution dans l'éther anhydre.

Après addition complète du chlorure, on maintient le reflux, pendant trois heures.

L'hydrolyse est effectuée avec une solution saturée en chlorure d'ammonium. La couche organique est extraite à l'éther, puis séchée sur du chlorure de calcium.

Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, sous pression réduite, le phényltriméthylsilane est séparé par distillation :

$C_6H_5SiMe_3$

Eb°C/760 mmHg = 171-172 Litt.[1] Eb°C/760 mmHg = 171,6
Rdt. = 70%.

BUT :

Nitration (p.5 de l'annexe et p.17)
Etude du couplage J ^{13}C-H (p.42)
RMN du carbone 13 (p.115)
Effet Faraday (p.183)
Spectroscopie photoélectronique (p.201)

SYNTHESE DES NITROPHENYLTRIMETHYLSILANES o, m, p **2 3 4** *:* NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$

Les nitrophényltriméthylsilanes isomères sont obtenus par nitration du phényltriméthylsilane **1** . Cette nitration se fait en milieu anhydride acétique, par l'acide nitrique fumant (d=1,49) suivant la réaction [2] :

$$C_6H_5SiMe_3 + HNO_3 \xrightarrow{Ac_2O} NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3 + H_2O.$$

Les quantités de réactifs utilisées sont indiquées dans le tableau ci-après.

(1) J.L.SPEIER, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2930.

(2) A.BYGDEN, Ber., 1912, 45, 707.

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$C_6H_5SiMe_3$	150	0,16	24	27,6	171	0,868
HNO_3	63	0,26	16,8	11,3	83	1,49
Ac_2O	102	0,72	73,4	68	136,4	1,082

La réaction est effectuée à température ambiante, puis à 0°C.

1 - *A température ambiante* (20°C environ)

Le phényltriméthylsilane est ajouté goutte à goutte au mélange (HNO_3+Ac_2O) contenu dans un réacteur de 500 cm^3 équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur.

L'agitation est maintenue pendant cinq heures (durée de la réaction). On ajoute ensuite de la glace pilée, le dérivé nitré se sépare sous forme d'une couche huileuse de couleur orangée. Le mélange est neutralisé par de l'ammoniaque à 28%. La couche organique, extraite au benzène, est séchée sur $CaCl_2$. Après évaporation du solvant, on distille le mélange sous vide :

NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/14 mmHg = 85-125 Litt.(1) Eb°C/40 mmHg = 149-166

Rdt. = 60%.

Les différents isomères ont été séparés en CPV sur une colonne Ucon Polar à 20% (150, 220, 270).

Le chromatogramme du mélange de dérivés nitrés est donné sur la fig.1. On observe quatre pics principaux correspondant respectivement au produit de départ **1** , au produit de coupure : nitrobenzène et aux isomères nitrés *ortho, méta, para:* **2, 3, 4** .

L'intégration géométrique des pics (surface=produit de la hauteur par la largeur à mi-hauteur), donne les proportions d'isomères nitrés suivantes :

(1) J.L.SPEIER, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2930.

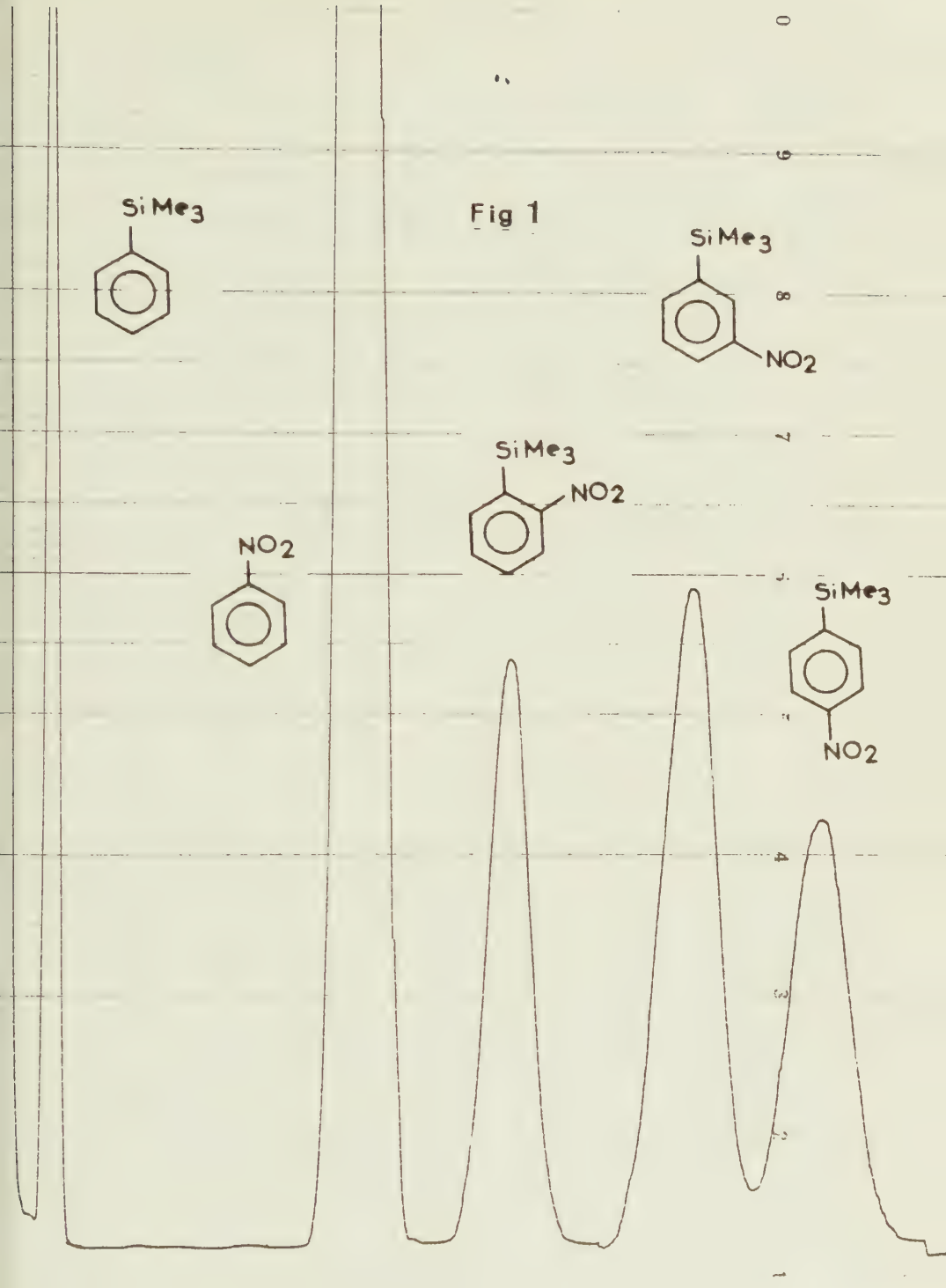


Fig 1

Nitration à 20°C

$C_6H_5SiMe_3$	2,9%
$C_6H_5NO_2$	35,6%
o-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	18%
m-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	27%
p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	16,5%

2 - *à 0°C*

Le principe est le même. La durée de la réaction est de douze heures environ.

Le chromatogramme obtenu dans les mêmes conditions, donne les proportions suivantes en isomères nitrés :

Nitration à 0°C

$C_6H_5SiMe_3$	11%
$C_6H_5NO_2$	11%
o-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	24%
m-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	34%
p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	20%

BUT :

Etude de l'effet d'orientation de $SiMe_3$ (p.17-20)
RMN de l'azote-14 (p.123-125)

SYNTHESE DU para-DEUTEROPHENYLTRIMETHYLSILANE **5** *: p-D-C_6H_4-$SiMe_3$ ET DE SES DERIVES NITRES* **6 7 4.**

Le *para*-deutérophényltriméthylsilane est obtenu d'après le schéma réactionnel suivant :

lère étape :

$$p\text{-Br-}C_6H_4\text{-Br} + Mg \xrightarrow{Et_2O} p\text{-Br-}C_6H_4MgBr \xrightarrow{D_2O} p\text{-Br-}C_6H_4\text{-D}$$

2ème étape :

$$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-D} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} p\text{-D-C}_6\text{H}_4\text{MgBr} \xrightarrow[2)\text{NH}_4\text{Cl},\text{H}_2\text{O}]{1)\text{Me}_3\text{SiCl}} p\text{-D-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3$$

La deuxième étape correspond à la méthode A (voir la synthèse du composé 1 . Les quantités de réactifs utilisées pour ces deux étapes correspondent respectivement aux tableaux ci-après :

1ère étape

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
p-BrC_6H_4-Br*	236	0,29	70	38	218	1,832
Mg	24	0,25	6			
Et_2O	74	1	74	100	34,6	0,714
D_2O	20	0,82	16,57	15	101,42	1,105

2ème étape

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
p-Br-C_6H_4-D	158	0,3	45,7	30	158	1,523
Mg	24	0,28	6,7			
Et_2O	74	1	74	100	34,6	0,714
D_2O	108,5	0,3	32,55	24	58	0,846

La première étape comprend la formation du magnésien p-Br-C_6H_4-MgBr et son hydrolyse par l'eau lourde (D_2O). Après les opérations habituelles, l'éther est évaporé et le *para*-deutérobromobenzène est obtenu par distillation (156-157°C/760 mmHg - Rdt : 65%).

Au cours de la deuxième étape, on prépare d'abord le magnésien du *para*-deutérobromobenzène. Puis, à température ambiante, on ajoute goutte à goutte le chlorure de triméthylsilane. Le reflux est maintenu environ une heure. Après hydrolyse (NH_4Cl), décantation, séchage ($CaCl_2$) et évaporation, le *para*-deutérophényltriméthylsilane est distillé à l'aide d'une colonne à bande tournante :

p-D-C_6H_4-SiMe$_3$

Eb°C/760 mmHg = 171

Rdt. = 60%

Analyse

% calculé (trouvé) C : 71,52 (72,14) ; H : 8,60 (8,9).

Nitration du para-deutérophényltriméthylsilane

On opère à 0°C, comme pour la nitration du phényltriméthylsilane [1]. Les quantités de réactifs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
p-D-C_6H_4-$SiMe_3$	151	0,013	2		171	
HNO_3	63	0,02	1,26	0,84	83	1,49
Ac_2O	102	0,08	8,2	7,5	136,4	1,082

Le mélange final (1,25 g) est distillé à l'aide d'une colonne à bande tournante : Eb°C/10mm Hg = 115-130.

Les isomères nitrés sont séparés en CPV sur une colonne Carbowax 20M (160, 220, 270). Le chromatogramme est identique à celui obtenu pour le mélange de dérivés nitrés du phényltriméthylsilane.

(1) J.L.SPEIER, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2930.

Analyse

% calculé (trouvé)

o C : 55,10 (55,40) ; H : 6,12 (6) ; N : 7,17 (7,52) ;
m C : 55,10 (56,12) ; H : 6,12 (6,51) ; N : 7,17 (7,90) ;
p C : 55,10 (55,33) ; H : 6,12 (6,35) ; N : 7,17 (7,42).

BUT :

Confirmer par l'analyse complète des spectres de RMN les structures des isomères nitrés (p.18)

SYNTHESE DE L'ortho FLUOROPHENYLTRIMETHYLSILANE **8** : *o*-F-C_6H_4-$SiMe_3$.

L'*ortho*-fluorophényltriméthylsilane a été préparé par la méthode B[1] en une seule étape :

$$o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-I} + \text{Me}_3\text{SiCl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3 + (\text{MgClI}).$$

Les quantités de réactifs sont les suivantes :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
o-F-C_6H_4-I	222	0,0536	12	7,7	71/12	1,56
Mg	24	0,053	1,3			
Et_2O	74	0,48	35,5	50	34,6/760	0,714
Me_3SiCl*	108,5	0,080	8,68	10	58 /760	0,846

* Le magnésien de Me_3SiCl pouvant être formé, et conduire à Me_6Si_2, il faut utiliser un excès de chlorure par rapport à l'*ortho*-fluoroiodobenzène (1,5/1).

Dans un réacteur de 250 ml, muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, on chauffe un mélange de chlorotriméthylsilane (8,68 g), d'*ortho*-fluoroiodobenzène (2 ml) et de magnésium (1,56 g) dans de l'éther anhydre (50 ml). Le reste de l'*ortho*-fluoroiodobenzène est ensuite ajouté en 40 mn. Le

(1) C.EABORN, K.L.JAURA, D.R.M.WALTON, J. Chem. Soc., 1964, 1198.

reflux est maintenu pendant 2 heures. L'hydrolyse est effectuée à température ambiante avec une solution saturée en NH_4Cl. La fraction organique est extraite à l'éther et séchée sur $CaCl_2$. Après évaporation du solvant sous pression réduite, l'*ortho*-fluorophényltriméthylsilane est séparé par distillation :

o-$F\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$

Eb°C/12 mmHg = 62 Litt.[1] Eb°C/760 mmHg = 167-168

Rdt. = 30%.

BUT :

Nitration (p.13 de l'annexe)

SYNTHESE DU méta-FLUOROPHENYLTRIMETHYLSILANE **9** : *m*-$F\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$
ET DU para-FLUOROPHENYLTRIMETHYLSILANE **10** : *p*-$F\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$.

Ces deux composés sont obtenus par l'intermédiaire des magnésiens des *méta et para*-fluorobromobenzènes :

méthode A :

1- $F\text{-}C_6H_4\text{-}Br + Mg \xrightarrow{Et_2O} F\text{-}C_6H_4\text{-}MgBr$

2- $F\text{-}C_6H_4\text{-}MgBr \xrightarrow[2)\ NH_4Cl,\ H_2O]{1)\ Me_3SiCl} F\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3 + (MgClBr)$.

Les quantités de réactifs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$F\text{-}C_6H_4Br$	175	0,33	57	39	152	1,4946
Et_2O	74	1,28	94,7	130	34,6	0,714
Mg	24	0,32	7,8			
Me_3SiCl	108,5	0,34	37,8	45	58	0,846

(1) C.EABORN, K.L.JAURA, D.R.M.WALTON, J.Chem.Soc. 1964, 1198.

Le procédé utilisé pour l'obtention de ces produits est le même que celui décrit pour le phényltriméthylsilane **1**. Les produits **9** et **10** sont obtenus par distillation sous vide.

m-F-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/25 mmHg = 76 Litt.[1] Eb°C/740 mmHg = 171.
Rdt. = 40%.

p-F-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/25 mmHg = 70 Litt.[2] Eb°C/745 mmHg = 170-171.
Rdt. = 45%.

Ces produits ont été purifiés en CPV sur une colonne SE [illegible].

BUT :

avec *m*-F-C_6H_4-$SiMe_3$:

- Nitration (p.13 de l'annexe et p.20)

avec *p*-F-C_6H_4-$SiMe_3$

- Nitration (p.L3 de l'annexe et p.20)
- Etude des couplage J [illegible]
- Electronégativité par RMN (p.34)
- Spectroscopie photoélectronique (p.119, 201)
- Effet Faraday (p.183)

(1) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds" publishing house of the Czechoslovak Academy of Sciences, PRAGUE 1965, p.325.

(2) C.EABORN, J.L.JAURA, D.R.M.WALTON, J.Chem.Soc. 1964, 1198.

SYNTHESE DES FLUORONITROPHENYLTRIMETHYLSILANES **11 12 13** : NO_2-C_6H_3F-$SiMe_3$.

Le schéma réactionnel est le suivant :

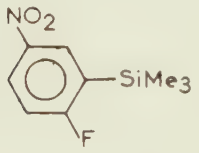
$$o,m,p \quad F\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3 + HNO_3 \xrightarrow[0°C]{Ac_2O} NO_2\text{-}C_6H_3F\text{-}SiMe_3.$$

Les quantités de réactifs sont rassemblées ci-dessous :

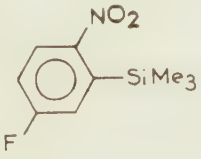
Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
o-F-C_6H_4-$SiMe_3$	168,3	0,014	2,35	2,66	62/12	0,9422
HNO_3	63	0,014	0,88	0,67	83/760	1,49
Ac_2O	102	0,042	4,28	3,8	136,4/760	1,082
m-F-C_6H_4-$SiMe_3$	168,3	0,042	7	7,3	171/740	0,9656
p-F-C_6H_4-$SiMe_3$	168,3	0,042	7	7,3	170/745	0,9656
HNO_3	63	0,042	2,6	2	83/760	1,49
Ac_2O	102	0,12	12	11	136,4/760	1,082

Les fluorophényltriméthylsilanes (*o,m,p*) ont été nitrés séparément. Les nitrations ont été effectuées à 0°C pendant 8 heures. La méthode utilisée est analogue à celle décrite lors de la nitration [1] du phényltriméthylsilane .

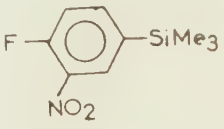
Les rendements sont de 20% pour l'*ortho*-fluorophényltriméthylsilane et de 70% pour les *méta et para*-fluorophényltriméthylsilanes. Les produits nitrés obtenus sont les suivants :



11



12



13

(1) J.L.SPEIER, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2930.

Analyse :

% calculé (trouvé)

11 C: 50,7(51,20) ; H: 5,63(5,84) ; N: 6,57(6,73)

12 C: 50,7(51,71) ; H: 5,63(5,95) ; N: 6,57(6,65)

13 C: 50,7(51,57) ; H: 5,63(5,98) ; N: 6,57(6,83)

La séparation des isomères nitrés s'est effectuée en CPV sur une colonne Carbowax 20M (170, 220, 270).

Les mélanges obtenus après nitration ont les compositions suivantes (les produits sont notés S_1, S_2, ... dans l'ordre d'élution) :

o-fluorophényltriméthylsilane

S_1 : 82% — *o*-F-C_6H_4-$SiMe_3$

S_2 : 3,36% — *o*-F-C_6H_4-NO_2

S_3 : 14,6% — **11**

m-fluorophényltriméthylsilane

S_1 : 20,6% — *m*-F-C_6H_4-$SiMe_3$

S_2 : 65% — **12**

S_3 : 5% — non identifié

S_4 : 9,4% — non identifié

Dans ce cas, nous n'observons pas de produit de coupure.

p-fluorophényltriméthylsilane

S_1 : 28,4% — *p*-F-C_6H_4-$SiMe_3$

S_2 : 7,6% — non identifié

S_3 : 47% — *p*-F-C_6H_4-NO_2

S_4 : 1% — non identifié

S_5 : 16% — **13**

BUT :

Etude par voie chimique de l'effet d'orientation du groupement $SiMe_3$ (p.20-28)

AMINOPHENYLTRIMETHYLSILANES o,m,p **14 15 16** :NH_2-C_6H_4-$SiMe_3$ *ET DES ACETANILIDES* **17 18 19** *ET BENZOATES* **20 21 22** *CORRESPONDANTS :* R-CO-NH-C_6H_4-$SiMe_3$ avec R = CH_3 , C_6H_5 .

Réduction catalytique par l'hydrogène sur Nickel de Raney.

1- Quand on part du mélange d'isomères nitrés on commence par les séparer sur une colonne à bande tournante du type BUCHI, sous une pression d'environ 20mm de mercure. On recueille des fractions de $1cm^3$ environ, le débit était réglé à 1 goutte /2 secondes. La distillation est suivie par CPV. L'isomère *para* est assez délicat à obtenir, il fallait distiller la majeure partie de l'isomère *méta*, puis arrêter l'opération au moment où l'on observait en CPV l'apparition de l'isomère *para*. Le résidu était alors traité comme suit : on ajoute du pentane et l'isomère *para* cristallise sous forme de longues aiguilles (F°C=38).

2- Une fois les dérivés nitrés obtenus, les amines correspondantes ont été obtenues par hydrogénation catalytique (1) sur nickel de Raney, dans l'éthanol.

Les quantités de réactifs sont rassemblées dans le tableau ci-après.

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	195	0,02	4,4		*o* 130/20 *m* 143/20 *p* 148/20	
Ni de Raney				1		
EtOH	46	0,45	20,6	26,4	78,5/760	0,789
H_2	2	0,06		1350		

(1) R.A.BENKESER, P.M.BRUMFIELD, J.Amer.Chem.Soc. 1952, 74, 253.

On ajoute de l'éthanol dans un ballon contenant l'isomère nitré pur et $1cm^3$ de nickel de Raney. Le ballon est placé sur le vibreur et purgé trois fois avec deux litres d'hydrogène. On admet dans l'appareil un volume d'hydrogène suffisant et on agite assez vivement pour améliorer le contact avec le catalyseur. Quand le volume d'hydrogène calculé est absorbé on arrête la réaction. Après filtration du nickel de Raney sur de l'alumine, on évapore l'éthanol.

Le rendement obtenu est supérieur à 80%.

Les différentes amines sont caractérisées par leurs spectres IR et de RMN, et par leurs acétates [1] et benzoates [2] correspondants

Isomères	Acétanilides		Benzoates*
	F°C		F°C
	mes.	Litt.[1]	
ortho	131	130	161
méta	112	114	128
para	170	170	135

* *Analyse*

% trouvé (calculé)

C: (71,37) ; H:(7,06) ; N: (5,20)

ortho : C: 72,05 ; H: 7,42 ; N: 5,91 ;

méta : C: 71,73 ; H: 7,12 ; N: 5,70 ;

para : C: 72,16 ; H: 7,20 ; N: 5,45.

BUT:

Spectrométrie de masse (p.150)

(1) R.A.BENKESER, P.M.BRUMFIELD, J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 253.

(2) A.I.VOGEL, "Pratical Organic Chemistry", Longmans, London, (1956), p.582.

SYNTHESE DES DERIVES NITRES DU PHENYLTRIMETHYLSILANE MARQUES A L'AZOTE 15
23 24 25 : $^{15}NO_2$-C_6H_4-$SiMe_3$.

L'acide nitrique marqué $H^{15}NO_3$ fourni est 10N. Si l'on effectue la nitration à 0°C, dans les mêmes conditions qu'avec l'acide nitrique fumant (voir p.), on obtient surtout du nitrobenzène qui est le produit de coupure . En fait, l'anhydride acétique réagit sur l'eau de la solution nitrique pour donner l'acide acétique qui cristallise à 0°C. Le milieu devient alors, très concentré en $H^{15}NO_3$ et favorise ainsi la coupure de la liaison carbone-silicium.

Si l'on opère à température ambiante, l'acide acétique formé ne cristallise pas, et l'on obtient les produits attendus dans les proportions suivantes :

Isomères nitrés (*o,m,p*)	: 60%
C_6H_5-$^{15}NO_2$	: 15%
C_6H_5-$SiMe_3$	: 25%

BUT :
RMN de l'azote 15 (p.127)

AMINES MARQUEES A L'AZOTE-15 **26 27 28** : $^{15}NH_2$-C_6H_4-$SiMe_3$.

Les amines marquées à l'azote 15 sont obtenues par hydrogénation catalytique sur nickel de Raney, des isomères nitrés ^{15}N correspondants (voir p.15 de l'annexe)

Sur le spectre de RMN de ces amines, le couplage $J^{15}N$-H n'apparaît pas. La présence de cet isotope est, cependant, confirmée par le spectre de RMN de l'acétanilide *p*-Ac-^{15}NH-C_6H_4-$SiMe_3$ **29** correspondant, où l'on observe un couplage $J^{15}N$-H = 90 Hz.

BUT :
RMN de l'azote 15 (p.130)

SYNTHESE DU para-bis-TRIMETHYLSILYLBENZENE **30** : $p\text{-}Me_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$

Le *para-bis*-triméthylsilylbenzène est obtenu [1] en faisant réagir le chlorotriméthylsilane sur le dimagnésien du *para*-dibromobenzène, suivant la méthode B :

$$p\text{-}Br\text{-}C_6H_4\text{-}Br + 2Mg + Me_3SiCl \xrightarrow{THF} p\text{-}Me_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$$

Les quantités de réactifs sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$p\text{-}Br\text{-}C_6H_4Br$*	236	0,5	118	64,2	218	1,832
Mg	24	1	24			
Me_3SiCl	108,5	1	108,5	128,2	58	0,846
T.H.F.	72	4,2	302	340	64-66	0,890

*F°C = 87.

A 24 g. de magnésium recouvert de T.H.F., on ajoute goutte à goutte 30 g. de *para*-dibromobenzène en solution dans 40 cm^3 de T.H.F. La réaction démarre assez rapidement. On ajoute ensuite, très lentement et sous agitation, le mélange : Me_3SiCl + $p\text{-}Br\text{-}C_6H_4\text{-}Br$ restant + 270 cm^3 de T.H.F. . Après addition complète de ces réactifs, le reflux est maintenu 4 heures. On laisse reposer une nuite et on recueille des cristaux blancs en aiguilles. On chauffe ensuite légèrement le mélange réactionnel et on filtre à chaud pour éliminer les sels de magnésium. Après évaporation du T.H.F., le *para-bis*-triméthylsilylbenzène qui se sépare par cristallisation, est recristallisé dans l'éthanol.

(1) L.W.BREED, W.J.HAGGERTY Jr., F.BAIOCHI, J.Org.Chem., 1960, 25, 1633.

p-Me_3Si-C_6H_4-$SiMe_3$

F°C = 88 Litt.[2] F°C = 88 ;
Litt.[2] EB°C/43 mmHg = 143

Rdt. = 92%.

BUT :

Synthèse de *p*-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$ (p.19 de l'annexe)
Etude de couplage $J^{13}C$-H (p.44)
Spectroscopie photoélectronique (p.199, 212-214)
Electronégativité de $SiMe_3$ (p.36)

SYNTHESE DU para-NITROPHENYLTRIMETHYLSILANE **4** *A PARTIR DU para-bis-TRIMETHYLSILYLBENZENE* **30** .

Nous avons vu précédemment que le *para*-nitrophényltriméthylsilane pouvait être obtenu par nitration du phényltriméthylsilane (p.5 de l'annexe). Cependant, il est assez difficile de séparer ce composé de ses isomères *ortho et méta*, et le rendement est faible. Nous avons donc recherché une autre méthode qui consiste à exploiter la coupure relativement facile de la liaison carbone-silicium en milieu acide, suivant la réaction :

$$p\text{-}Me_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3 + HNO_3 \xrightarrow{Ac_2O} p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3.$$

Les quantités de réactifs sont rassemblées ci-après :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
p-Me_3Si-C_6H_4-$SiMe_3$ *	222	0,045	10		143/43	
Ac_2O	102	0,30	30,6	28	136/760	1,082
HNO_3	63	0,57	35,8	24	83/760	1,49
Ac_2O	102	0,41	41,6	40	136/760	1,082

* F°C = 88.

(2) H.A.CLARK, A.F.GORDON, C.W.YOUNG, M.J.HUNTER, J.Amer.Chem.Soc. 1950, 73, 3798.

Nous nous sommes inspirés de la méthode mise au point par DEANS et EABORN [1] : dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur, on place 10 g. de *para-bis*-triméthylsilylbenzène dans 28 cm^3 d'anhydride acétique. On chauffe jusqu'au reflux et on ajoute très lentement le mélange (HNO_3, Ac_2O) - durée de l'addition : trois heures environ - puis on maintient le reflux pendant dix heures.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est jeté sur de la glace pilée. On neutralise avec de l'ammoniaque à 28% et on extrait plusieurs fois à l'éther. Les fractions éthérées sont rassemblées et séchées sur $CaCl_2$. Après évaporation du solvant, le mélange concentré est repris avec un peu de pentane et chromatographié sur une petite colonne d'alumine. L'éluant est le pentane.

p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$

F°C = 38 Litt.[1] F°C = 38

Rdt. = 80% .

C.P.V. sur une colonne SE 30 (180, 250, 280).

BUT :

Synthèse de *p*-NH_2-C_6H_4-$SiMe_3$ et de l'acétanilide correspondant (p.15-16 de l'annexe)
Etude de $J^{13}C$-H (p.41) . RMN de ^{13}C (p.115-119)
Electronégativité de $SiMe_3$ (p.34). Spectroscopie photoélectronique (p.199, 212)

SYNTHESE DU para-BROMOPHENYLTRIMETHYLSILANE **31** : *p*-Br-C_6H_4-$SiMe_3$

Le *p*-bromophényltriméthylsilane est obtenu [2] en faisant réagir le chlorotriméthylsilane sur le monomagnésien du *p*-dibromobenzène. Le schéma réactionnel est celui de la méthode A :

(1) F.B.DEANS, C.EABORN, J.Chem.Soc., 1957, 498.

(2) C.A.BURKHARD, J.Amer.Chem.Soc., 1946, 68, 2103.

1 - $p\text{-Br-}C_6H_4\text{-Br} + Mg \xrightarrow{T.H.F.} p\text{-Br-}C_6H_4\text{-MgBr}$

2 - $p\text{-Br-}C_6H_4\text{-MgBr} \xrightarrow[2)NH_4Cl,\ H_2O]{1)Me_3SiCl} p\text{-Br-}C_6H_4\text{-}SiMe_3 + (MgClBr)$

Les quantités de réactifs sont précisées ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$p\text{-Br-}C_6H_4\text{-Br}$*	236	0,12	28,32	15,5	218	1,832
Mg	24	0,12	2,8			
T.H.F.	72	0,99	71	80	64-66	0,89
Me_3SiCl	108,5	0,12	13	15,3	58	0,846

*F°C = 87.

La description du mode opératoire est la même que pour la synthèse du composé 1 .

$p\text{-Br-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$

Eb°C/15 mmHg = 105 Litt.(2) Eb°C/50 mmHg = 146-148

Rdt. = 45%.

Ce produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (170, 220, 250).

BUT :

Spectroscopie photoélectronique (p.198, 212-214)

Etude des constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ dans le groupe $SiMe_3$ (p.42-44)

(1) C.A.BURKHARD, J.Amer.Chem.Soc., 1946, 68, 2103.

SYNTHESE DU para-CHLOROPHENYLTRIMETHYLSILANE **32** : $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3$

Le *para*-chlorophényltriméthylsilane **32** est obtenu en faisant réagir le chlorotriméthylsilane sur le monomagnésien du *para*-dichlorobenzène suivant la méthode A [1]. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$1 - p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{T.H.F.}} p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-MgCl}$$

$$2 - p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-MgCl} \xrightarrow[2)\text{NH}_4\text{Cl},\ \text{H}_2\text{O}]{1)\text{Me}_3\text{SiCl}} p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3 + (\text{MgClBr})$$

Les quantités de réactifs utilisées sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$*	146	0,10	15	9,8	174	1,533
Mg	24	0,12	2,88			
T.H.F.	72	0,86	62,5	70	64-66	0,89
Me_3SiCl	108,5	0,10	11	13	58	0,846

*F°C = 53.

Le mode opératoire et le montage sont les mêmes que ceux utilisés pour l'obtention du *para*-bromophényltriméthylsilane **31** .

$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3$

Eb°C/15 mmHg = 90 Litt.[1] Eb°C/50 mmHg = 119-120

Rdt. = 30% Litt. [2] Eb°C/740 mmHg = 206-207.

(1) C.A.BURKHARD, J.Amer.Chem.Soc., 1946, 68, 2103.

(2) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965), p.324.

BUT :

Etude du couplage $J^{13}C$-H (p.41-46)

Résonance quadripolaire (p.167-172)

Effet Faraday (p.183)

Spectroscopie photoélectronique (p.198-208)

SYNTHESE DU para-METHYLPHENYLTRIMETHYLSILANE **33** : p-Me-C_6H_4-$SiMe_3$

Le schéma réactionnel est celui de la méthode A [1] :

1 - p-Me-C_6H_4-Br + Mg $\xrightarrow{\text{T.H.F.}}$ p-Me-C_6H_4-MgBr

2 - p-Me-C_6H_4-MgBr $\xrightarrow[2)NH_4Cl,\ H_2O]{1)Me_3SiCl}$ p-Me-C_6H_4-$SiMe_3$ + (MgClBr)

Les quantités de réactifs utilisées sont les suivantes :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
p-Me-C_6H_4-Br	171	0,104	17,7	12,8	185	1,389
Mg	24	0,10	2,4			
T.H.F.	72	0,74	53,4	60	64-66	0,89
Me_3SiCl	108,5	0,10	10,8	12,8	58	0,846

Le mode opératoire a été décrit pour l'obtention du composé **1** .

p-Me-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/12 mmHg = 95 Litt.[1] Eb°C/760 mmHg = 192

Rdt. = 42%.

(1) H.A.CLARK, A.F.GORDON, C.W.YOUNG, M.J.HUNTER, J.Amer.Chem.Soc., 1950, 73, 3798.

Ce produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (160, 220, 250).

BUT :

Electronégativité du groupe $SiMe_3$ déterminée par RMN (p.34)
Effets de solvant en RMN (p.51)
Etude du couplage $J^{13}C\text{-}H$ dans le groupe $SiMe_3$ (p.42)

SYNTHESE DU para-METHOXYPHENYLTRIMETHYLSILANE **34** *:* $p\text{-MeO-C}_6H_4\text{-SiMe}_3$

On utilise la méthode A :

1 - $p\text{-MeO-C}_6H_4\text{-Br} + Mg \xrightarrow{Et_2O} p\text{-MeO-C}_6H_4\text{-MgBr}$

2 - $p\text{-MeO-C}_6H_4\text{-MgBr} \xrightarrow[2)NH_4Cl,\ H_2O]{1)Me_3SiCl} p\text{-MeO-C}_6H_4\text{-SiMe}_3 + (MgClBr)$

Les quantités de réactifs utilisées sont rassemblées dans le tableau ci-après :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$p\text{-MeO-C}_6H_4\text{-Br}$	187	0,104	19,5	13,4	223	1,456
Mg	24	0,10	2,4			
Et_2O	74	0,77	57	80	34,6	0,714
Me_3SiCl	108,5	0,1	10,85	12,8	58	0,846

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour le composé **1** .

p-MeO-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/14 mmHg = 110 Litt.[1] Eb°C/760 mmHg = 220
Rdt. = 40%.

Ce produit a été purifié en CPV sur une colonne Carbowax 20M (170, 230, 260).

BUT :

Electronégativité du groupe $SiMe_3$ déterminé par RMN (p.34)
Effets de solvant en RMN (p.50)
Etude du couplage $J^{13}C$-H dans le groupe $SiMe_3$ (p.42)
Spectroscopie photoélectronique (p.199)

SYNTHESE DU para-ETHYLPHENYLTRIMETHYLSILANE **35** : *p*-Et-C_6H_4-$SiMe_3$

Le schéma réactionnel est celui de la méthode A.

1 - *p*-Et-C_6H_4-Br + Mg $\xrightarrow{\text{T.H.F.}}$ *p*-Et-C_6H_4-MgBr

2 - *p*-Et-C_6H_4-MgBr $\xrightarrow[2)NH_4Cl,\ H_2O]{1)Me_3SiCl}$ *p*-Et-C_6H_4-$SiMe_3$ + (MgClBr)

Les quantités de réactifs utilisées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
p-Et-C_6H_4-Br	185	0,073	13,5	10	188	1,34
Mg	24	0,073	1,75			
T.H.F.	72	0,62	44,5	50	64-66	0,89
Me_3SiCl	108,5	0,073	7,92	9,2	58	0,846

Le mode opératoire a été décrit pour la synthèse du composé 1 .

(1) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965), p.385.

p-Et-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/15 mmHg = 94 Litt.[1] Eb°C/17 mmHg = 94-99
Rdt. = 55%.

Ce produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (160, 210, 250).

BUT :

Electronégativité de $SiMe_3$ (p.34)
Détermination de la constante $\sigma_p(SiMe_3)$ (p.60)

SYNTHESE DU méta-METHOXYPHENYLTRIMETHYLSILANE **36** : *m* MeO-C_6H_4-$SiMe_3$

Le *méta*-méthoxyphényltriméthylsilane est obtenu en faisant réagir le chlorotriméthylsilane sur le magnésien du *méta*-bromométhoxybenzène suivant la méthode A. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$1 - m\text{-MeO-}C_6H_4\text{-Br} + Mg \xrightarrow{Et_2O} m\text{-MeO-}C_6H_4\text{-MgBr}$$

$$2 - m\text{-MeO-}C_6H_4\text{-MgBr} \xrightarrow[2)\ NH_4Cl]{1)\ Me_3SiCl} m\text{-MeO-}C_6H_4\text{-}SiMe_3 + (MgClBr)$$

Les quantités de réactifs sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
m- MeO-C_6H_4-Br	187	0,10	18,7	12,3	210	1,576
Mg	24	0,10	2,4			
Et_2O	74	0,48	35,6	50	34,6	0,714
Me_3SiCl	108,5	0,10	10,8	13	58	0,846

(1) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965), p.324.

Le magnésien du *méta*-bromométhoxybenzène se forme assez difficilement. Le reflux est maintenu pendant 5 heures. On filtre le magnésium restant avant d'ajouter le chlorotriméthylsilane. Le reflux est ensuite poursuivi 16 heures. La suite des opérations est classique.

m-MeO-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/15 mmHg = 100 Litt.[1] Eb°C/760 mmHg = 216

Rdt. = 35%.

BUT :

Effets de solvants (p.50-52)

SYNTHESE DU méta-METHYLPHENYLTRIMETHYLSILANE **37** : *m*-Me-C_6H_4-$SiMe_3$

Le *méta*-méthylphényltriméthylsilane[2] est obtenu par la méthode A

1 - *m*-Me-C_6H_4-Br + Mg $\xrightarrow{Et_2O}$ *m*-Me-C_6H_4-MgBr

2 - *m*-Me-C_6H_4-MgBr $\xrightarrow[2)NH_4Cl,H_2O]{1)Me_3SiCl}$ *m*-Me-C_6H_4-$SiMe_3$ + (MgClBr)

Les quantités de réactifs sont rassemblées dans le tableau ci-après :

(1) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, PRAGUE (1965) p.385.

(2) H.A.CLARK, A.F.GORDON, C.W.YOUNG, M.J.HUNTER, J.Amer.Chem.Soc., 1950 73, 3798.

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
m-Me-C_6H_4-Br	171	0,10	17,1	12,2	183,7	1,401
Mg	24	0,10	2,4			
Et_2O	74	0,48	35,8	50	34,6	0,714
Me_3SiCl	108,5	0,10	10,8	13	58	0,846

On utilise le même mode opératoire que pour la synthèse du *méta*-méthoxyphényltriméthylsilane **36** .

m-Me-C_6H_4-$SiMe_3$

Eb°C/15 mmHg = 92 Litt.[1] Eb°C/748 mmHg = 188

Rdt. = 40%.

BUT:

Effets de solvants (p.51)

SYNTHESE DU para-CHLORO-tert-BUTYLBENZENE **38** : *p*-Cl-C_6H_4-*t*-Bu

Le *para*-chloro-*tert*-butylbenzène est obtenu suivant une réaction du type FRIEDEL et CRAFTS. Le catalyseur utilisé est du chlorure ferrique * sublimé avant utilisation [2] .

$$C_6H_5\text{-Cl} + t\text{-BuBr} \xrightarrow{FeCl_3} p\text{-Cl-}C_6H_4\text{-}t\text{-Bu}$$

* En présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$[2], on obtient 80% du dérivé méta et 20% du para. Il est impossible de les séparer en CPV.

(1) H.A.CLARK, A.F.GORDON, C.W.YOUNG, M.J.HUNTER, J.Amer.Chem.Soc. 1950, 73, 3798.

(2) M.LERER, C.FABRE, Bull.Soc.Chim., 1956, p.198.

Les quantités de réactifs sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
C_6H_5-Cl	112,5	0,75	84,5	76	137	1,068
t-BuBr	137	0,25	34	28	70	1,22
$FeCl_3$	162,5	0,003	0,5			

Dans un réacteur, muni des accessoires habituels, on place le chlorure ferrique et le chlorobenzène. On fait, ensuite, passer un courant d'acide chlorhydrique sec pendant 15 mn, et sous agitation. Puis, on ajoute le bromure de *tert*-butyle à 30°C. Après l'addition, on maintient le mélange à 30°C, pendant 2 heures. Le catalyseur $FeCl_3$ est détruit en ajoutant 100 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 3g. de carbonate de sodium. On sépare la couche organique et on extrait la couche aqueuse avec 3 x 35 cm^3 d'hexane. Les phases organiques sont séchées sur du sulfate de magnésium, et après évaporation de l'hexane, on distille sous pression réduite.

p-Cl-C_6H_4*- t-Bu*

Eb°C/15 mmHg = 96 Litt.(1) Eb°C/30 mmHg = 112
F°C = 24 Litt.(1) F°C = 24
Rdt. = 80%.

Le *para*-chloro-*tert* - butylbenzène est recristallisé dans un mélange 1:1 acétone-alcool.

BUT :

Résonance quadripolaire (p. 168)
Effet Faraday (p. 183)
Spectroscopie photoélectronique (p.203)

(1) M.LERER, C.FABRE, Bull.Soc.Chim., 1956, p.198.

SYNTHESE DU para-CHLOROPHENYLTRIMETHYLSTANNANE **39** : $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SnMe}_3$

Le *para*-chlorophényltriméthylstannane est obtenu en faisant réagir le chlorotriméthylstannane sur le monomagnésien du *para*-dichlorobenzène, suivant la méthode A :

1- $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{T.H.F.}} p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-MgCl}$

2- $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-MgCl} \xrightarrow[2)\text{NH}_4\text{Cl},\text{H}_2\text{O}]{1)\text{Me}_3\text{SnCl}} p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SnMe}_3 + (\text{MgClBr})$

Les quantités de réactifs utilisées sont les suivantes :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$*	146	0,05	7,5	4,8	174	1,533
Mg	24	0,05	1,2			
T.H.F.	72	0,74	53,4	60	64-66	0,89
Me_3SnCl**	199,2	0,05			155	

*F°C = 53 **F°C = 37 .

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour le *para*-bromophényltriméthylsilane **31** .

$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SnMe}_3$

Eb°C/15 mmHg = 110 Litt.(1) Eb°C/22 mmHg = 122-126

Rdt. = 30%.

(1) A.G.LEUSINK, J.G.NOLTES, H.A.BUDDING, G.S.M.VAN DER KERK, Rec.Trav.Chim. 1964, 83, 844.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (200, 250, 280).

BUT :

Résonance quadripolaire (p.168)

Effet Faraday (p.183)

Spectroscopie photoélectronique (p.205)

SYNTHESE DU para-CHLOROPHENYLTRIMETHYLGERMANE **40** : $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-GeMe}_3$

Le schéma réactionnel est le suivant (méthode A) :

$$1 - p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{THF}} p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-MgCl}$$

$$2 - p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-MgCl} \xrightarrow[2)\text{NH}_4\text{Cl},\text{H}_2\text{O}]{1)\text{Me}_3\text{SiCl}} p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-GeMe}_3 + (\text{MgClBr})$$

Les quantités de réactifs sont données dans le tableau ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$*	146	0,05	7,3	4,8	174	1,533
Mg	24	0,05	1,2			
T.H.F.	72	0,49	35,6	40	64-66	0,89
Me_3GeCl	153,1	0,05	7,65	6,15	102	1,238

*F°C = 53.

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour l'obtention du *para*-bromophényltriméthylsilane **31** .

$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-GeMe}_3$

Eb°C/14 mmHg = 115 Litt.(1) Eb°C/12 mmHg = 108-114

Rdt. 53%.

(1) A.J.LEUSINK, J.G.NOLTES, H.A.BUDDING, G.J.M.VAN DER KERK, Rec.Trav.Chim. 1964, 83,-844.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (200, 250, 280).

BUT :

Résonance quadripolaire (p.168)
Effet Faraday (p.183)
Spectroscopie photoélectronique (p.205)

SYNTHESE DU BENZYLTRIMETHYLSILANE **41** : $C_6H_5-CH_2-SiMe_3$

Le benzyltriméthylsilane est obtenu par la méthode B :

$$C_6H_5-CH_2-Br + Me_3SiCl + Mg \xrightarrow{Et_2O} C_6H_5-CH_2-SiMe_3 + (MgClBr)$$

Les quantités de réactifs utilisées sont précisées ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$C_6H_5-CH_2-Br$	171	0,09	15	10,45	198	1,438
Mg	24	0,09	2			
Et_2O	74	1,45	107	150	34,6	0,714
Me_3SiCl	108,5	0,135	14,6	17,2	58	0,846

Nous n'avons pas utilisé la méthode décrite dans la littérature par GILMAN et Coll.[1] . Nous avons préféré reprendre la méthode mise au point pour l'*ortho*-fluorophényltriméthylsilane **8** . Le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant 20 heures.

$C_6H_5-CH_2-SiMe_3$

Eb°C/15 mmHg = 90 Litt.[2] Eb°C/760 mmHg = 191
Rdt. = 40%.

(1) H.GILMAN, F.J.MARSHALL, J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 2066.
(2) A.BYGDEN, Ber., 1912, 45, 707.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne Carbowax 20M (145, 220, 250).

BUT :

Spectroscopie photoélectronique : distinction entre l'effet (+I) et (+M).

SYNTHESE DU para-FLUOROBENZYLTRIMETHYLSILANE **42** : $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3$

Le *para*-fluorobenzyltriméthylsilane est obtenu suivant la méthode B :

$$p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{Me}_3\text{SiCl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{T.H.F.}} p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3$$

Les quantités de réactifs utilisées sont précisées ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Br}$	188	0,082	15,4	10	195-202	1,55
Mg	24	0,082	1,97			
T.H.F.	72	0,62	44,6	50	65-66	0,890
Me_3SiCl	108,5	0,082	8,9	10,5	58	0,846

Le mode opératoire est identique à celui qui a été décrit pour la synthèse du benzyltriméthylsilane **41** .

$p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3$

Eb°C/15 mmHg = 80 Litt.(1) Eb°C/760 mmHg = 194

Rdt. = 60%.

(1) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965), p.378.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (172, 230, 260).

BUT :

Spectroscopie photoélectronique : comparaison avec le *p*-F-C_6H_4-$SiMe_3$ **10** et C_6H_5-CH_2-$SiMe_3$ **41**
Effet Faraday (p. 183)

SYNTHESE DU PENTAFLUOROPHENYLTRIMETHYLSILANE **43** : C_6F_5-$SiMe_3$.

Le pentafluorophényltriméthylsilane est obtenu [1] en faisant réagir le chlorotriméthylsilane sur le magnésien du pentafluorobromobenzène suivant la méthode A :

1- C_6F_5-Br + Mg $\xrightarrow{Et_2O}$ C_6F_5-MgBr

2- C_6F_5-MgBr $\xrightarrow[2)NH_4Cl, H_2O]{1)Me_3SiCl}$ C_6F_5-$SiMe_3$ + (MgClBr).

Les quantités de réactifs utilisées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
C_6F_5-Br	247	0,04	10	5,12	135	1,9503
Mg	24	0,04	1,21			
Et_2O	74	0,675	50	70	34,6	0,714
Me_3SiCl	108,5	0,045	4,9	5,8	58	0,846

Le magnésien C_6F_5-MgBr est obtenu en ajoutant très lentement (20 mn) et à 0°C le pentafluorobromobenzène sur du magnésium. Le reflux est ensuite maintenu avec un léger chauffage pendant 2 heures. La suite des opérations s'effectue comme pour

(1) J.M.BIRCHALL, W.N.DANIEWSKI, R.N.HASZEDINE, L.S.HOLDEN, J.Chem.Soc., 1965, 6702.

la synthèse du phényltriméthylsilane **1** .

C_6F_5-SiMe$_3$

Eb°C/14 mmHg = 61 Litt.[1] Eb°C/14 mmHg = 60.
Rdt. = 40%.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (130, 200, 240).

BUT :

Détermination par RMN de ^{19}F de la constante σ de Hammett du groupe $SiMe_3$ (p.136)

SYNTHESE DU PENTAFLUOROPHENYLTRIMETHYLGERMANE **44** : C_6F_5-$GeMe_3$

Nous avons utilisé une synthèse magnésienne suivant la méthode A :

1 - C_6F_5-Br + Mg $\xrightarrow{Et_2O}$ C_6F_5-MgBr

2 - C_6F_5-MgBr $\xrightarrow[2)NH_4Cl,H_2O]{1)Me_3GeCl}$ C_6F_5-$GeMe_3$ + (MgClBr)

Les quantités de réactifs utilisées sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
C_6F_5-Br	247	0,039	10	5,12	135	1,9503
Mg	24	0,039	0,98			
Et_2O	74	0,385	28,5	40	34,6	0,714
Me_3GeCl	153,1	0,039	6,2	5	102	1,238

(1) M.FILD, D.GLEMSER, G.CRISTOPH, Angew. Chem., 1964, 76, 953.

Le mode opératoire est le même que pour le pentafluorophényltriméthysilane **43** .

C_6F_5-GeMe$_3$

Eb°C/15 mmHg = 70.

Rdt. = 55%.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (160, 220, 250).

Analyse :

% calculé (trouvé) : C 38 (38,81) ; H : 3,16 (3,53).

BUT :

Détermination par RMN de ^{19}F de la constante σ de Hammett du groupe $GeMe_3$ (p. 136)

SYNTHESE DU PENTAFLUOROPHENYLTRIMETHYLSTANNANE **45** : C_6F_5-$SnMe_3$.

Le produit brut nous a été fourni par M.DONNIER[1].

C_6F_5-$SnMe_3$

Eb°C/15 mmHg = 95. Litt.[2] Eb°C/50 mmHg = 118

Rdt. = 35%

Le produit a été purifié par CPV sur une colonne SE 30 (190, 250, 270).

BUT :

Détermination par RMN de ^{19}F de la constante σ de Hammett du groupe $SnMe_3$ (p. 136)

(1) M.DONNIER, Thèse de Spécialité, Chimie Appliquée, Université de Provence Centre de Saint-Jérôme, Marseille 1971.

(2) J.L.W.POLHAM, F.E.BRINCKMAN, G.TESI, R.E.DONDIO, Z.Naturforsch, 1965, 20b, 1..

SYNTHESE DE L'ETHYLTRIMETHYLSILANE **46** : CH_3CH_2-$SiMe_3$.

L'éthyltriméthylsilane **46** est obtenu en faisant réagir le chlorotriméthylsilane sur le magnésien du bromure d'éthyle en solution dans l'oxyde de butyle. Le schéma réactionnel est celui de la méthode A :

1 - CH_3CH_2-Br + Mg $\xrightarrow{Bu_2O}$ CH_3CH_2-MgBr

2 - CH_3CH_2-MgBr $\xrightarrow[2)NH_4Cl,H_2O]{1)Me_3SiCl}$ CH_3CH_2-$SiMe_3$ + (MgClBr) .

Les quantités de réactifs sont précisées ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
CH_3CH_2-Br	109	0,1	10,9	7,6	38	1,430
Mg	24	0,1	2,4			
Bu_2O	130	0,4	52	70	142	0,756
Me_3SiCl	108,5	0,1	10,8	12,7	58	0,846

La suite des opérations est classique.

CH_3CH_2-$SiMe_3$

Eb°C/760 mmHg = 65 Litt.(1) Eb°C/736 mmHg = 62,7

Rdt. = 60%.

Le produit est purifié en CPV sur une colonne SE 30 (50, 130, 150).

BUT :

Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p.61)

(1) B.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965) p.134.

SYNTHESE DU TRIMETHYLVINYLSILANE **47** : CH_2=CH-$SiMe_3$

Le schéma réactionnel est le suivant [1] :

$$3\ MeMgI + CH_2{=}CH{-}SiCl_3 \xrightarrow{Bu_2O} CH_2{=}CH{-}SiMe_3.$$

Les quantités de réactifs utilisées sont précisées dans le tableau ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
IMe	142	0,45	71	31,2	42,5	2,28
Mg	24	0,45	10,8			
Bu_2O	130,2	0,90	117,6	150	142	0,784
CH_2=CH-$SiCl_3$	161,5	0,125	20	15,8	91	1,265

Au magnésien de l'iodure de méthyle, on ajoute le trichlorovinylsilane, à température ambiante et on met à reflux pendant 5 heures. Après les opérations habituelles, on distille le produit .

CH_2=CH-$SiMe_3$

Eb°C/760 mmHg = 55 Litt.[1] Eb°C/760 mmHg = 54,4

Rdt. = 66%.

BUT :

Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p.64, 75)

(1) R.NAGET, H.W.POST, J.Org.Chem., 1952, 17, 1379.

SYNTHESE DU TRIMETHYLSILYL-2 PROPENE-1 **48** : $CH_2=C(CH_3)-SiMe_3$.

Le triméthylsilyl-2 propène-1 est obtenu par la méthode B :

$$CH_2=C(CH_3)-Br + Mg + Me_3SiCl \xrightarrow{T.H.F.} CH_2=C(CH_3)-SiMe_3$$

Les quantités de réactis utilisées sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
$CH_2=C(CH_3)-Br$	121	0,10	12	9	50	1,40
Mg	24	0,10	2,4			
T.H.F.	72	0,62	44,5	50	64-66	0,890
Me_3SiCl	108,5	0,10	10,8	12,8	58	0,846

Le reflux est maintenu pendant 4 heures. La suite des opérations est classique.

$CH_2=C(CH_3)-SiMe_3$

Eb°C/760 mmHg = 85 Litt.(1) Eb°C/730 mmHg = 82

Rdt. = 40% .

Le produit est purifié en CPV sur une colonne SE 30 (55,180, 200).

BUT :

Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p.75)

(1) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965), p.169.

SYNTHESE DU METHYL-2 TRIMETHYLSILYL-3 PROPENE **49** : $CH_2=C(CH_3)-CH_2-SiMe_3$.

La méthode A en milieu T.H.F. ayant échoué, nous avons utilisé la méthode B en présence de H.M.P.T.[1] :

$$CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl + Mg + Me_3SiCl \xrightarrow{\text{H.M.P.T.}} CH_2=C(CH_3)-CH_2-SiMe_3$$

Les quantités de réactifs utilisées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
$CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl$	90,5	0,13	11,76	12,7	70-76/760	0,925
Mg en poudre	24	0,13	3			
Me_3SiCl	108,5	0,13	16	19	58/760	0,846
H.M.P.T.	179	0,13	20	19,5	125/15	1,0253

On ajoute, à 0°C, le H.M.P.T. au mélange : Mg, $CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl$, Me_3SiCl. On chauffe ensuite pendant 15 heures tout en maintenant une température inférieure à 60°C. Les produits volatils sont recueillis par évaporation dans un piège plongé dans un mélange carboglace-acétone, et distillés, ensuite, à pression atmosphérique.

$CH_2=C(CH_3)-CH_2-SiMe_3$

Eb°C/760 mmHg = 110 Litt.[2] Eb°C/760 mmHg = 112

Rdt. = 30%.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (100, 200, 230).

BUT :

Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p.75) et de $\sigma(SiMe_3)$ (p.91)

(1) J.DUNOGUES, R.CALAS, J.MALZAC; N.DUFFAUT, C.BIRAN, J.Organometal.Chem. 1971, 27, C_1-C_4.

(2) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY,"Organosilicon compounds" Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965) p.227 .

SYNTHESE DU para-VINYLPHENYLTRIMETHYLSILANE **50** : $p\text{-}Me_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$
ET DE SON COMPLEXE CHLOROPLATINIQUE **51** .

Le schéma réactionnel est celui de la méthode A :

1 - $p\text{-}CH_2{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}Br + Mg \xrightarrow{T.H.F.} p\text{-}CH_2{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}MgBr$

2 - $p\text{-}CH_2{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}MgBr \xrightarrow[2)NH_4Cl,H_2O]{1)Me_3SiCl} p\text{-}CH_2{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3 + (MgClBr)$

Les quantités de réactifs sont précisées ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
$p\text{-}Br\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$	183	0,054	10	7,15	89/20	1,40
$Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$	188	0,038	7,15	3,3	131/760	2,18
Mg	24	0,092	2,26			
T.H.F.	74	3,10	225	250	64-66/760	0,89
Me_3SiCl	108,5	0,092	10	10	58/760	0,846

Le magnésien du *para*-bromostyrène se faisant difficilement, il faut l'entrainer par le magnésien du dibromo-1,2 éthane[1] et maintenir le reflux pendant 24 heures. On ajoute ensuite, le chlorotriméthylsilane, à température ambiante, et on laisse le reflux environ 7 heures. La suite des opérations est classique. Après évaporation de l'éther, on distille sous pression réduite.

$p\text{-}Me_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$

Eb°C/15 mmHg = 90 Litt.[2] Eb°C/17 mmHg = 98
Rdt.= 15%.

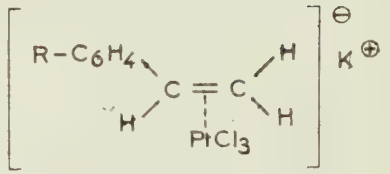
Le produit est purifié en CPV sur une colonne SE 30 (170, 220, 250).

(1) D.E.PEARSON, P.COVAN, J.D.BECKLER, J.Org.Chem., 1959, 24, 504.

(2) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965), p.428.

FORMATION DU COMPLEXE CHLOROPLATINIQUE **51**

Le schéma réactionnel est le suivant (1) :

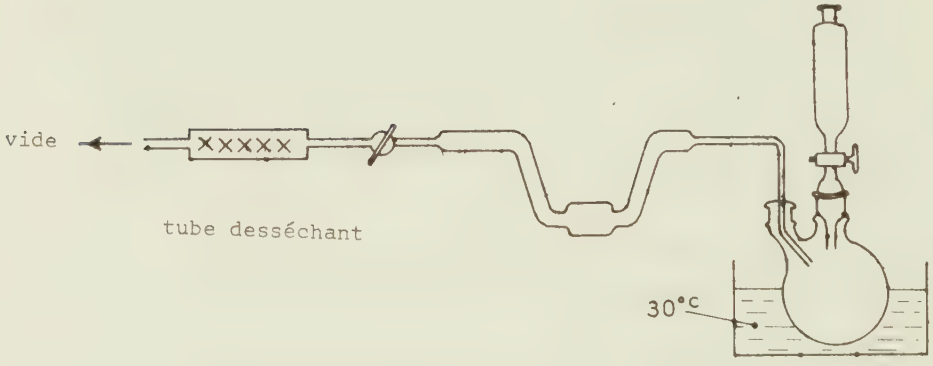
$R\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2 + PtCl_3K.C_2H_4 \xrightarrow{EtOH}$ 

R = *p*-Me_3Si

Les quantités de réactifs utilisées sont précisées ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
$PtCl_3K.C_2H_4$	370	$0,27.10^{-3}$	0,1			
$R\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$	182	$0,27.10^{-3}$	0,1		90/15	
EtOH	46	0,42	19,72	25	78,5/760	0,789

Le schéma du montage est représenté ci-dessous :



(1) T.KINUGASA, M.NAKAMURA, H.YAMADA, Inorg.Chem.1968, 7, 2649.

On dissout dans un ballon tricol de 250 cm^3, 0,1 g de sel de Zeiss ($PtCl_3K.C_2H_4$).

1°/ on purge le montage à l'azote ;

2°/ on met un vide d'environ 100 mmHg tout en chauffant le ballon à 30°C ;

3°/ on abaisse peu à peu la pression de 100 mm à 15 mmHg en 3 heures ;

4°/ quand tout l'éthanol a été évaporé, il reste au fond du ballon un précipité jaune foncé. On rajoute alors, à l'aide de l'ampoule à brome, 20 cm^3 d'éthanol . Puis on recommence les opérations décrites aux 2°/, 3°/ et 4°/ ;

5°/ on reprend le précipité avec une solution d'acide chlorhydrique à 4% ;

6°/ le mélange réactionnel est placé dans un dessicateur mis sous atmosphère d'azote et contenant, dans deux béchers, de l'acide sulfurique et de la potasse. Le produit attendu cristallise au bout de 4 jours et se présente sous forme de cristaux jaune foncé.

$$\left[R\text{-}C_2H_4\text{-}CH{=}CH_2 \right]^- \quad K^+ \qquad R = p\text{-}SiMe_3$$
$$\left[PtCl_3 \right]$$

Rdt. = 60%.

Analyse

% calculé (trouvé)

C : 25,5(25,1) ; H : 39,95(40,3) ; Cl : 20,3(20,7).

BUT :

Détermination par RMN de la constante σ_p de Hammett du groupe $SiMe_3$ (p.81)

SYNTHESE DU PHENYLTRIMETHYLSILYLACETYLENE **52** : C_6H_5-C≡C-$SiMe_3$.

Le phényltriméthylsilylacétylène est obtenu par l'intermédiaire d'un organolithien[1]. Le schéma réactionnel est le suivant :

1 - C_6H_5-C≡C-H + *n*-BuLi $\xrightarrow{Et_2O}$ C_6H_5-C≡C-Li

2 - C_6H_5C≡C-Li + Me_3SiCl $\xrightarrow{Et_2O}$ C_6H_5C≡C-$SiMe_3$

Les quantités de réactifs sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
C_6H_5-C≡CH	102	0,20	20,4	25,8	140	0,93
n-BuLi en solution dans Et_2O		0,25		60		
Me_3SiCl	108,5	0,20	22	25,8	58	0,846

Le montage comprend un ballon tricol de 250 cm^3 muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur. On ajoute à 0°C, au butyllithium[2] (0,25 mole), le phénylacétylène (0,2 mole). Le mélange est agité une heure après la fin de l'addition. Puis, on ajoute à 0°C, et très lentement, le chlorotriméthylsilane (0,2 mole). On agite ensuite le mélange réactionnel, à température ambiante, pendant 3 heures. L'hydrolyse s'effectue avec de la glace. La couche organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Le phényltriméthylsilylacétylène est obtenu par distillation sous pression réduite, après évaporation de l'éther.

(1) R.A.BENKESER, R.A.HICKNER, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5298.

(2) R.G.JONES, H.GILMAN, Org.Reactions, 1949, 4, 352.

C_6H_5-C≡C-$SiMe_3$

Eb°C/15 mmHg = 108 Litt.(1) Eb°C/5 mmHg = 67
Rdt. = 50%.

BUT :

Synthèse du β triméthylsilylstyrène *cis* : **54**
(p.46 de l'annexe)

SYNTHESE DU β TRIMETHYLSILYLSTYRENE trans **53** : C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$.

Le schéma réactionnel est le suivant (méthode A) :

1 - C_6H_5-CH=CH-Br + Mg $\xrightarrow{\text{T.H.F.}}$ C_6H_5-CH=CH-MgBr

2 - C_6H_5-CH=CH-MgBr $\xrightarrow[2)NH_4Cl,H_2O]{1)Me_3SiCl}$ C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$+(MgClBr)

Les quantités de réactifs utilisées sont données dans le tableau suivant :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
C_6H_5-CH=CH-Br	183	0,10	18,3	12,8	219	1,43
Mg	24	0,10	2,4			
T.H.F.	72	0,74	53,5	60	64-66	0,89
Me_3SiCl	108,5	0,10	9,3	11	58	0,846

Le magnésien est préparé en 2h.30 suivant le procédé classique. Il reste un peu de magnésium qui est filtré. Après l'addition de Me_3SiCl et mise à reflux pendant 1 heure, on hydrolyse avec une solution saturée en NH_4Cl. Après évaporation du solvant, on distille sur hydroquinone sous pression réduite.

(1) R.A.BENKESER, R.A.HICKNER, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5298.

β C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$ *trans*

Eb°C/15 mmHg = 100 Litt.[1] Eb°C/6mmHg = 83-85

Rdt.= 30%.

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (140, 200, 230).

BUT :

Détermination de la constante σ de Hammett du groupe $SiMe_3$ (p.91).

Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p.75)

SYNTHESE DU β TRIMETHYLSILYLSTYRÈNE cis **54** : C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$

Le β triméthylsilylstyrène *cis* est obtenu[2] par hydrogénation catalytique sur nickel de Raney du phényltriméthylsilylacétylène :

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}SiMe_3 + H_2 \xrightarrow{MeOH} C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}SiMe_3,\ cis$$

Les quantités de réactifs sont données dans le tableau ci-après :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
$C_6H_5C{\equiv}C$-$SiMe_3$	174	0,00575	1	1,14	88/9	0,896
H_2	2	0,00575		130		
MeOH absolu	32			20		
Ni de Raney*			0,3			

* le nickel de Raney est empoisonné par de la quinoléine.

(1) B.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965), P.428.

(2) R.A.BENKESER, R.A.HICKNER, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5298.

L'hydrogénation se fait sous pression atmosphérique. L'hydrogénation sous 4 kg [1] conduit quasi instantanément à l'alcane C_6H_5-CH_2CH_2-$SiMe_3$. Dans le cas de l'hydrogénation à pression atmosphérique, après absorption de 130 cm^3 d'hydrogène, l'analyse du mélange réactionnel met en évidence l'alcane C_6H_5-CH_2CH_2-$SiMe_3$. Si on arrête l'hydrogénation après absorption de 80 cm^3 d'hydrogène (durée 15 mn), on observe un mélange de produit de départ ($C_6H_5C{\equiv}C$-$SiMe_3$) , de C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$ et C_6H_5-CH_2CH_2-$SiMe_3$. Il semble que l'éthylénique se forme assez difficilement, mais qu'à peine formé, il conduise très rapidement à l'alcane. BENKESER et coll. [1] ne font aucune allusion à l'obtention de l'alcane. L'éthylénique C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$, *cis* est obtenu après évaporation du méthanol.

C_6H_5CH=CH-$SiMe_3$, cis

Rdt. = 15% Litt.[2] Eb°C/7mmHg = 85,

Le produit a été purifié en CPV sur une colonne SE 30 (200, 230, 260). Le produit de départ (C_6H_5-C≡C-$SiMe_3$) et l'alcane correspondant ont même temps de rétention. Dans des essais sur différents catalyseurs : nickel de Raney non empoisonné, palladium sur sulfate de calcium ($Pd/CaSO_4$), on obtient quasi instantanément (5 mn) l'alcane.

BUT :

Comparaison avec le spectre de RMN du β triméthylsilylstyrène *trans* : C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$, *trans*. Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p.75) et de $\sigma(SiMe_3)$ -p.91)

(1) R.A.BENKESER, R.A.HICKNER, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5298.
(2) V.BAZANT,V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY,"Organosilicon compounds" Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965) p.428 .

SYNTHESE DES PROPENYLTRIMETHYLSILANES cis et trans **55** **56**
CH_3-CH=CH-$SiMe_3$.

Le schéma réactionnel est le suivant (méthode A) :

$$1 - CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}Br + Mg \xrightarrow{T.H.F.} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}MgBr$$

$$2 - CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}MgBr \xrightarrow[2)NH_4Cl,H_2O]{1)Me_3SiCl} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}SiMe_3 + (MgClBr).$$

Les quantités de réactifs utilisées sont précisées ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
CH_3-CH=CH-Br *cis et trans*	121	0,184	22	15,5	60,2	1,42
Mg	24	0,158	3,8			
T.H.F.	72	0,62	44,5	50	64-66	0,89
Me_3SiCl	108,5	0,184	20	23,6	57	0,846

Le magnésien se fait facilement (la réaction est terminée au bout d'une heure). On additionne ensuite, Me_3SiCl et on laisse sous reflux pendant 5 heures. Puis, on ajoute à température ambiante 50 cm^3 d'éther et on hydrolyse avec une solution saturée en NH_4Cl. La couche organique est séchée sur $MgSO_4$. Le T.H.F.est difficile à séparer du mélange réactionnel. On distille le produit à pression atmosphérique, en chauffant très progressivement.

CH_3-CH=CH-$SiMe_3$, cis et trans

Eb°C/760 mmHg = 85 Litt.(1) Eb°C/757 mmHg = 86,2
Pdt. = 30%.

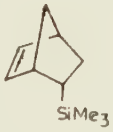
(1) V.BAZANT, V.CHVALOVSKY, J.RATHOUSKY, "Organosilicon compounds", Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965) p.169.

La séparation des isomères *cis et trans* est délicate. On opère par CPV sur une colonne SE 30 (55, 160, 190).

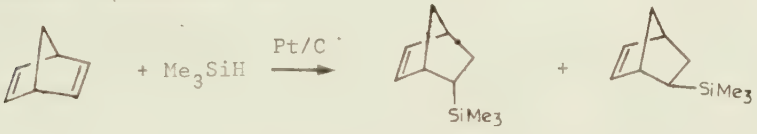
BUT :

Détermination par RMN de la constante σ de Hammett du groupe $SiMe_3$ (p.75)
Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p.81)

SYNTHESE DU TRIMETHYLSILYL-endo-3 BICYCLO (2.2.1) HEPTENE-1 **60** :



D'après KUIVILA et coll.[1], l'addition catalytique (Pt/C) du triméthylsilane sur du norbornadiène, conduit au mélange des isomères *endo et exo* du triméthylsilyl-3 bicyclo(2.2.1) heptène-1, suivant la réaction :

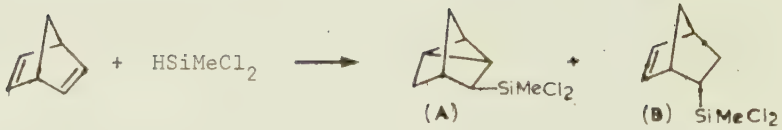


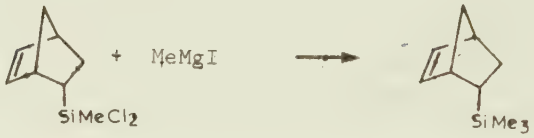
57

La réaction se fait dans une ampoule scellée, chauffée en autoclave entre 175 et 200°C, pendant 5 heures. On obtient bien le mélange attendu, mais il est impossible de séparer les isomères *endo et exo*. Des essais ont été tentés en CPV sur différentes colonnes (SE 30, DEGS, Réoplex 400) ainsi qu'en chromatographie en couche mince.

Dans le but d'obtenir le triméthylsilyl-*endo*-3 bicyclo(2.2.1) heptène-1 **60** , nous avons essayé une autre méthode décrite par KUIVILA et coll.[1] schématisée par les réactions suivantes :

(1) H.G.KUIVILA, C.H.WARNER, J.Org.Chem., 1964, 29, 2845.

1 - 

2 - 

Les auteurs donnaient les proportions suivantes : 92% pour le produit A et 8% pour le produit B.

1- Synthèse du dichlorométhylsilyl-*endo*-3 bicyclo(2.2.1) heptène-1. **58**

Les quantités de réactifs utilisées sont données ci-dessous :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/760	d_4^{20}
norbornadiène	92	0,195	18	19,8	89,5	0,909
$HSiCl_2Me$	114	0,190	22	19	41	1,11
Pt/C			0,1			

Dans un ballon tricol muni des accessoires habituels, on chauffe, pendant 1 heure et à 100°C, un mélange de norbornadiène, de méthyldichlorosilane et de catalyseur (Pt/C). Le catalyseur est, ensuite filtré et le mélange est distillé sous pression réduite : Eb°C/0,5 mmHg = 55 ; Rdt. = 70%.

L'analyse chromatographique sur une colonne SE 30 (155, 220, 260) montre que l'on obtient, en fait, les proportions suivantes :

(A) : 60% (B) : 40%

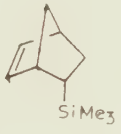
2 - Synthèse du triméthylsilyl-*endo*-3 bicyclo(2.2.1) heptène-1 **60** .

On additionne le mélange (A,B) précédent, au magnésien de l'iodure de méthyle. Les quantités de réactifs sont données dans le tableau ci-après :

Produits	M	Moles	Poids.g	Vol.cm^3	Eb°C/mmHg	d_4^{20}
IMe	142	0,20	28,4	12,5	42,5/760	2,28
Mg	24	0,20	4,8			
Et_2O	74	2,40	178,5	250	34,6/760	0,714
(A+B)	207	0,094	19,6		55/0,5	

La suite des opérations est classique. Après séchage de la phase organique, et après évaporation de l'éther, on distille le mélange obtenu, sous pression réduite :
Eb°C/14 mmHg = 63.

La composition du mélange est déterminée en CPV en mesurant la surface des pics :



: ~0%

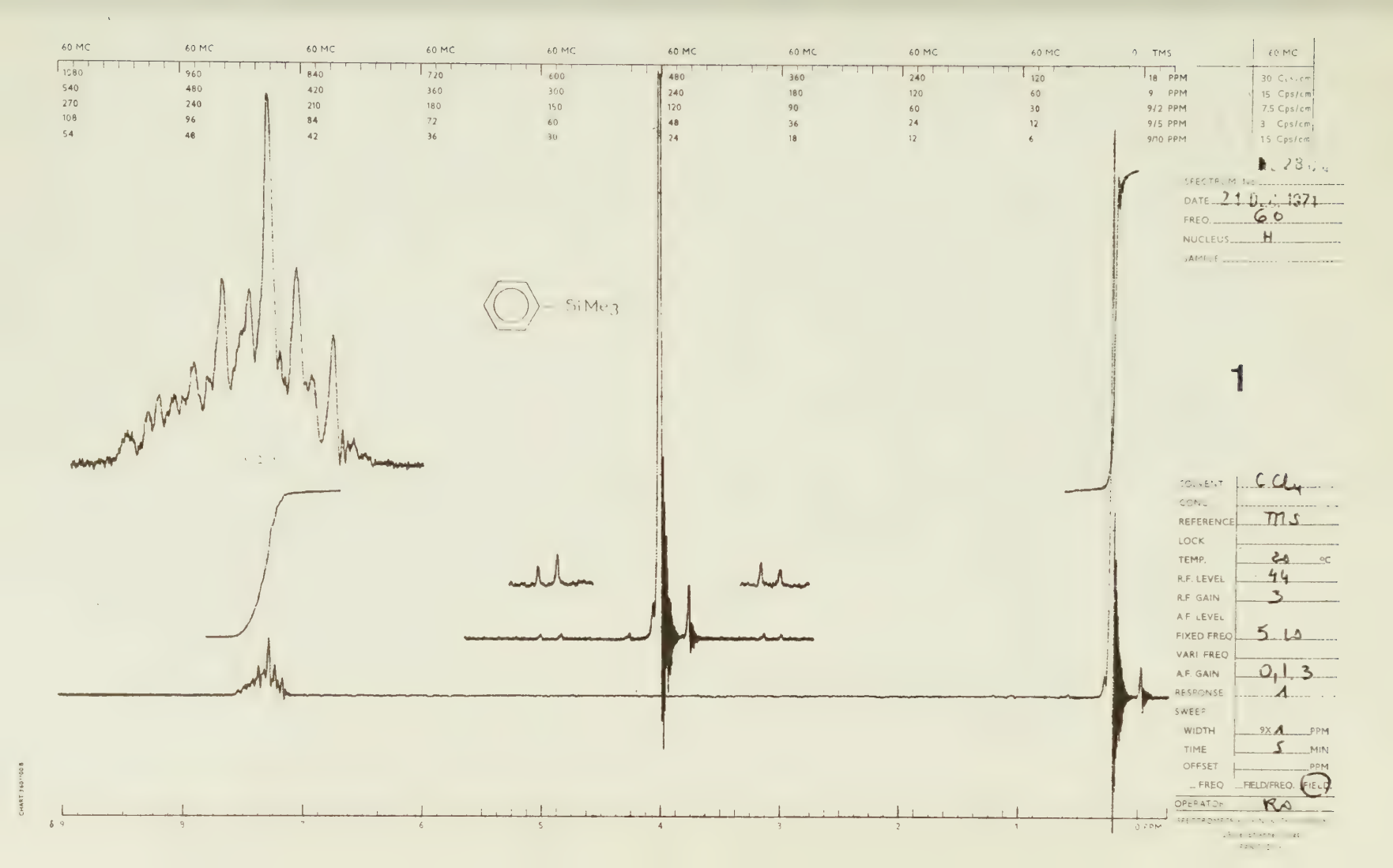
: 60%.

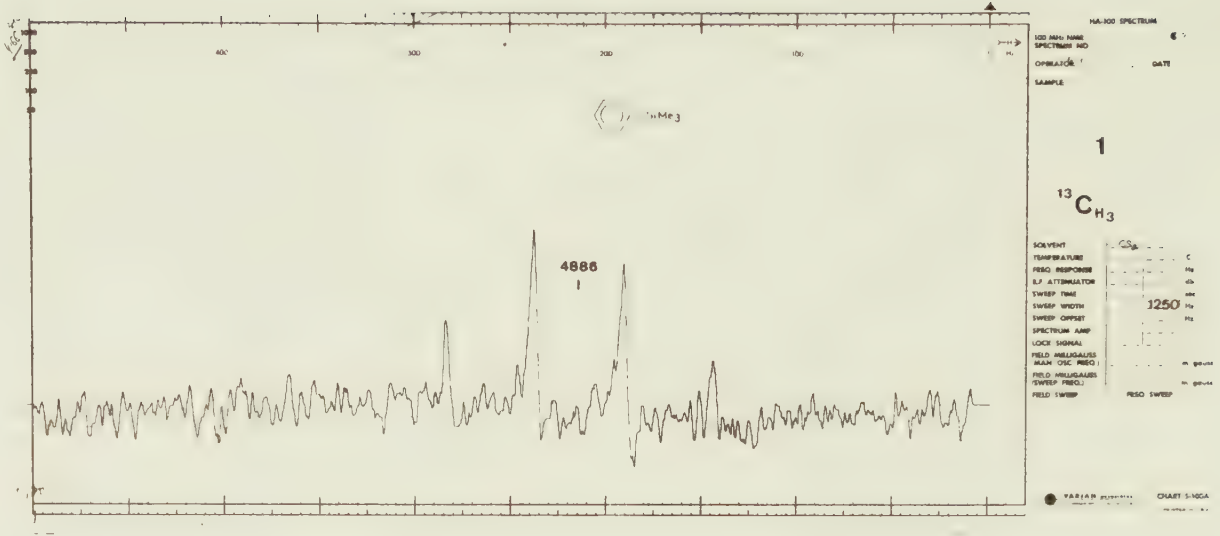
Eb°C/14 mmHg = 63 Litt.[1] Eb°C/1,5 mmHg = 47
Rdt. = 40%.

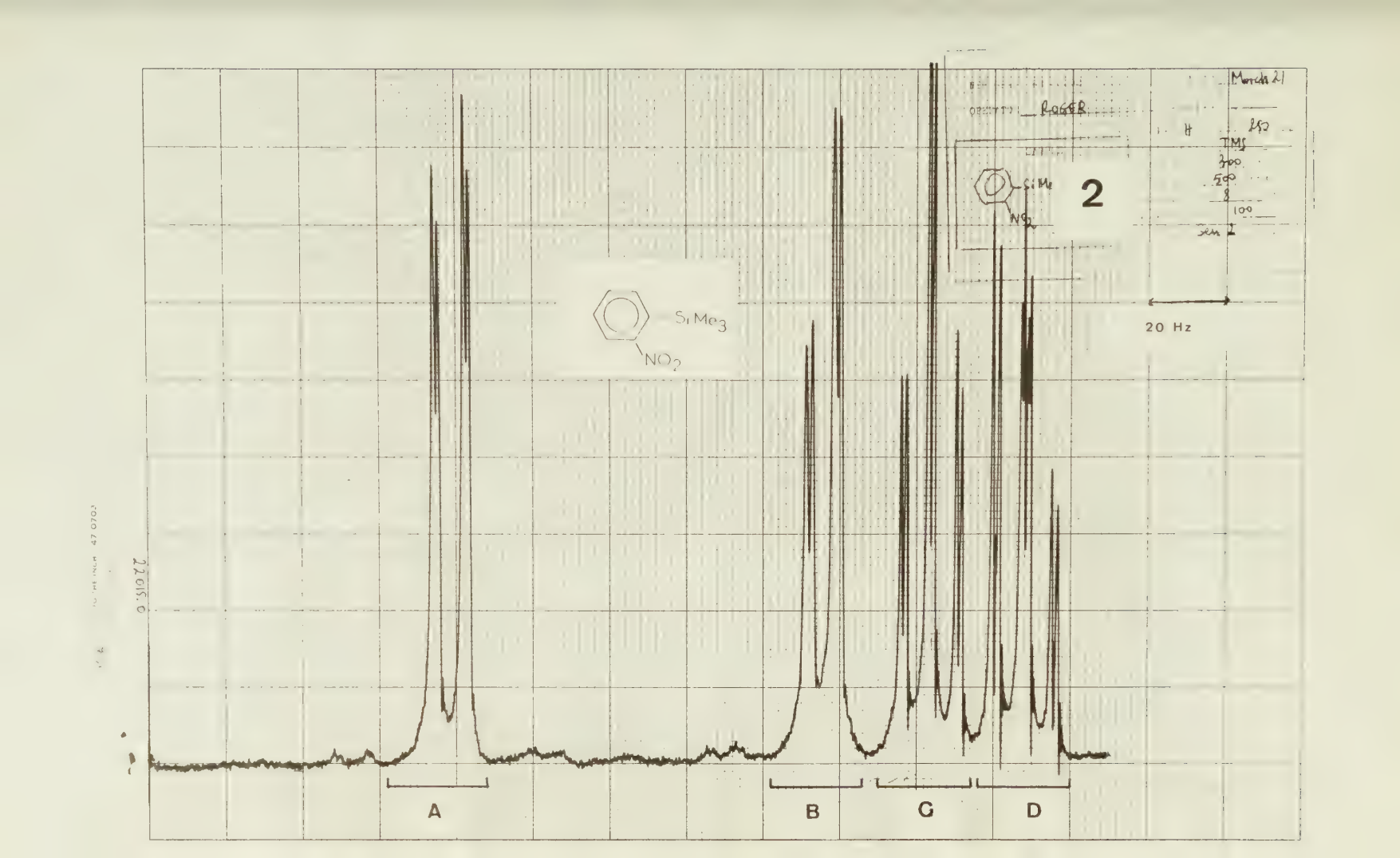
BUT :

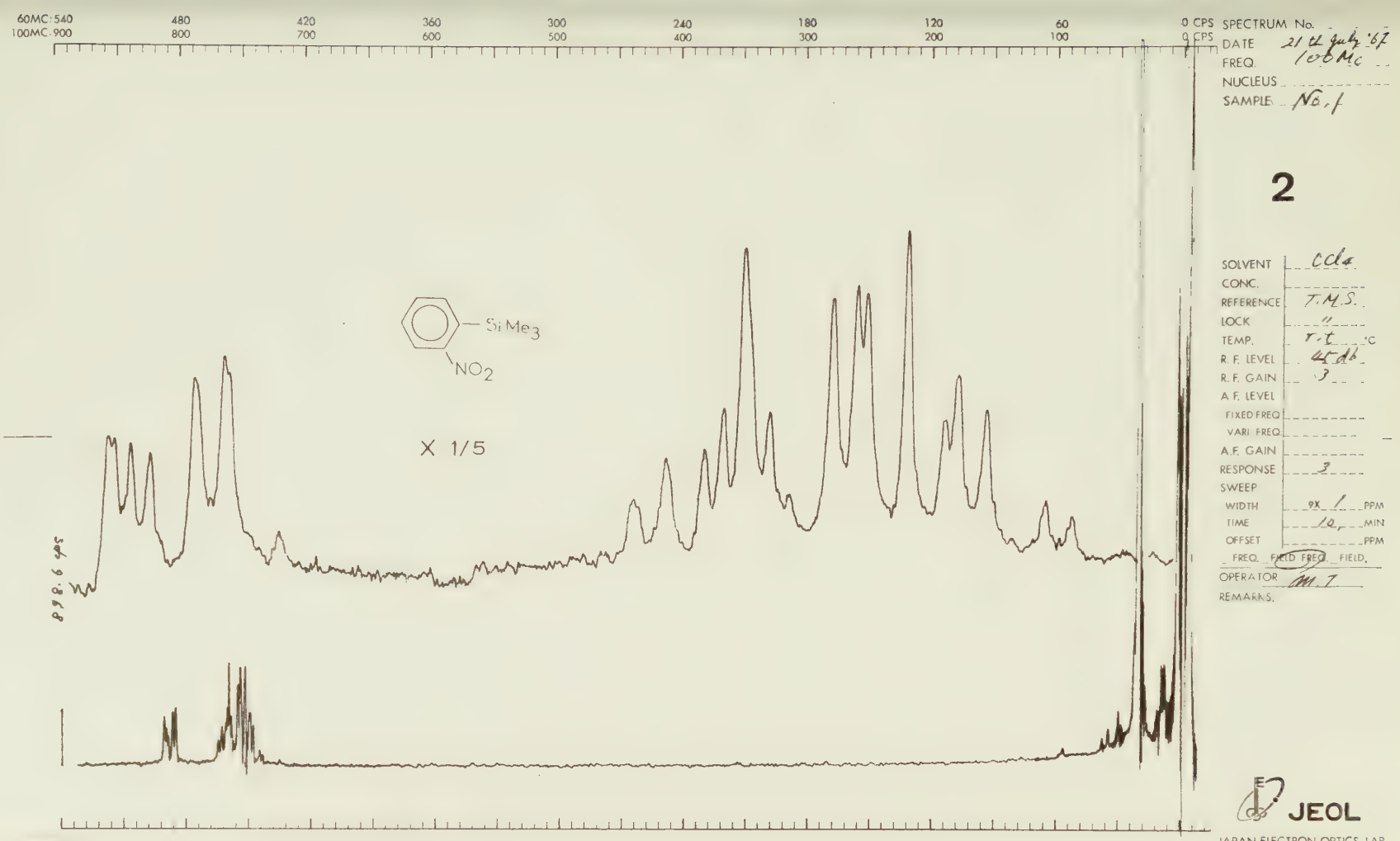
Détermination par RMN de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ (p. 95)

(1) H.G.KUIVILA, C.H.WARNER, J.Org.Chem.1964, 29, 2845.


60 MC
1080
540
270
108
54
960
480
240
96
48
840
420
210
84
42
720
360
180
72
36
600
300
150
60
30
480
240
120
48
24
360
180
90
36
18
240
120
60
24
12
120
60
30
12
6
0 TMS
18 PPM
9 PPM
9/2 PPM
9/5 PPM
9/10 PPM
60 MC
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
SiMe3
1
SPECTRUM No
DATE 21 D.. 1971
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 28 °C
R.F. LEVEL 44
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ. 5.10
VARI FREQ.
A.F. GAIN 0,1,3
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD/FREQ. FIELD
OPERATOR RA
SPECTROMETER
δ 9
8
7
6
5
4
3
2
1
0 PPM


400
300
200
100
Hz
$^{13}CMe_3$
4886
1
HA-100 SPECTRUM
SPECTRUM NO
OPERATOR
DATE
SAMPLE
1
$^{13}CH_3$
SOLVENT
CS_2
TEMPERATURE
C
FREQ. RESPONSE
Hz
R.F. ATTENUATOR
db
SWEEP TIME
sec
SWEEP WIDTH
1250
Hz
SWEEP OFFSET
Hz
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD (MILLIGAUSS) MAIN OSC. FREQ.
m gauss
FIELD (MILLIGAUSS) SWEEP FREQ.
m gauss
FIELD SWEEP
FREQ SWEEP


ROGER
2
$SiMe_3$
NO_2
20 Hz
A
B
G
D



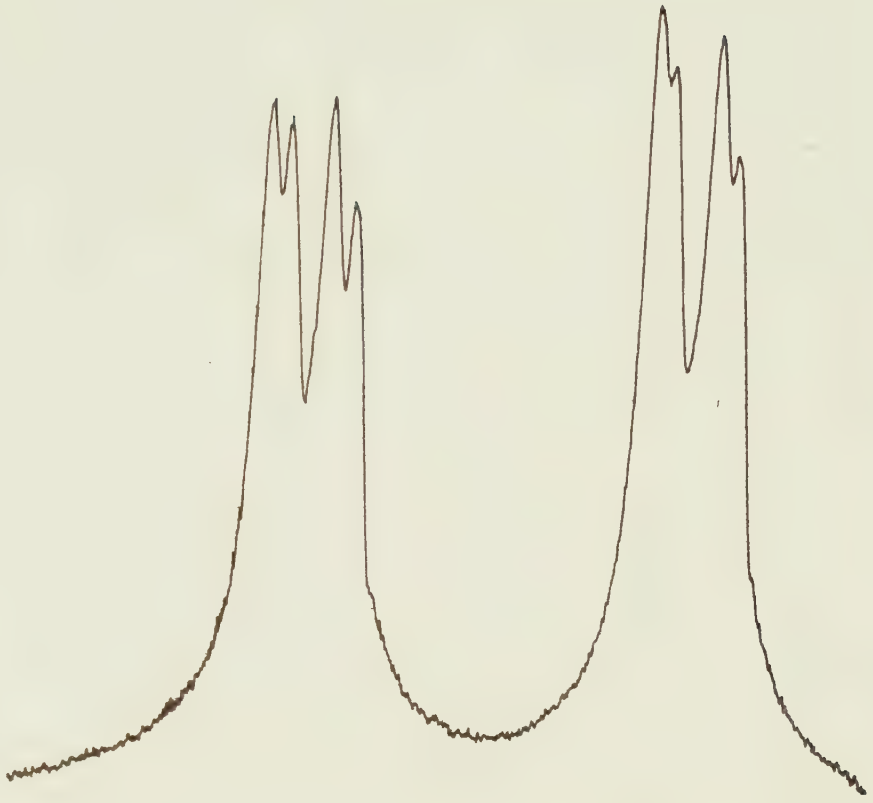
SPECTRUM No.
DATE 21 st July '67
FREQ. 100Mc
NUCLEUS
SAMPLE No. 1

2

SOLVENT CCl_4
CONC.
REFERENCE T.M.S.
LOCK "
TEMP. r.t °C
R. F. LEVEL 45 db
R. F. GAIN 3
A. F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI. FREQ.
A. F. GAIN
RESPONSE 3
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 10 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ. FIELD.
OPERATOR M. T.
REMARKS.

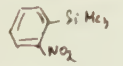
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN

CHART No. 711-A
PRINTED IN JAPAN



OPERATOR ROGER

SAMPLE

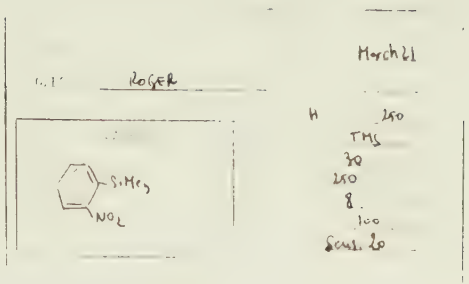


March 21

4 250.
TMS
30
250
8
100
Sens: 20

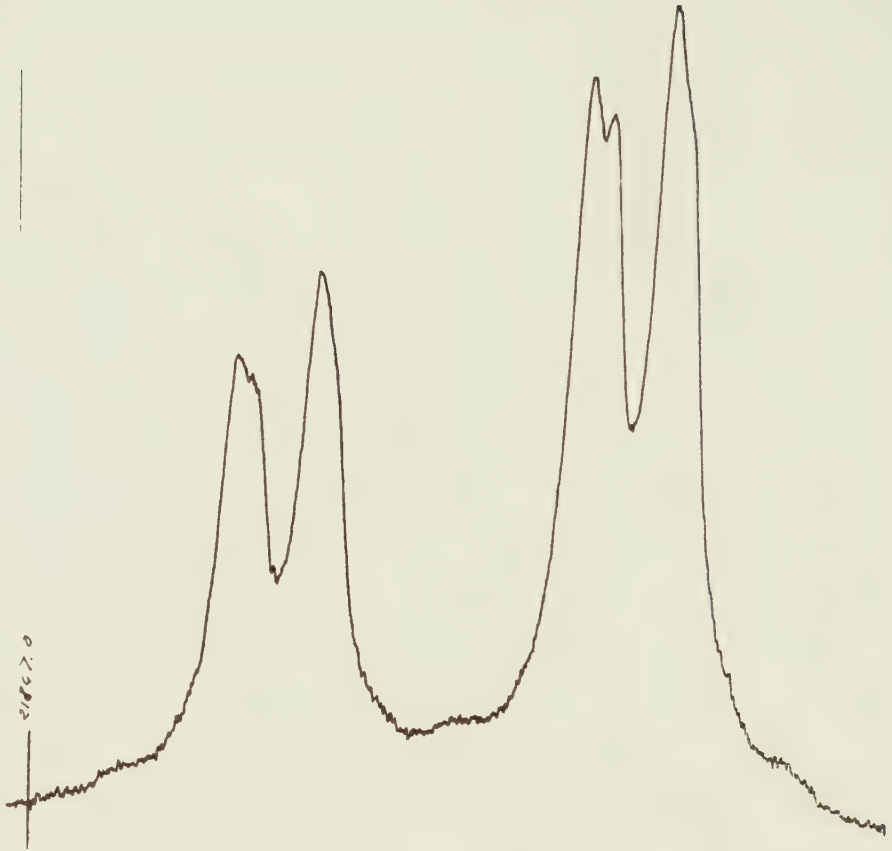
2:A

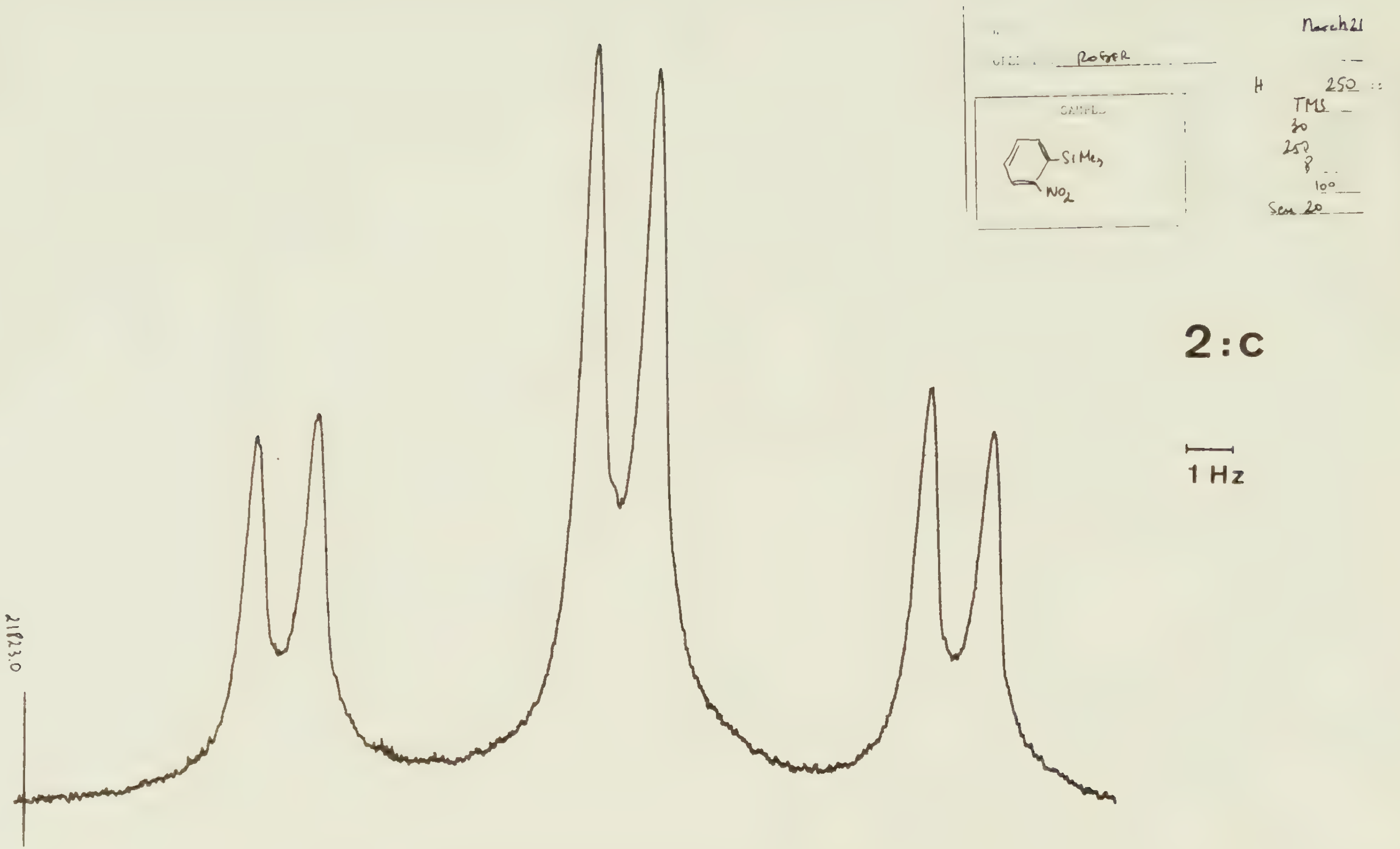
1 Hz



2: B

1 Hz





2:C

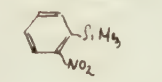
2:D

NMR

OPERATOR Roger

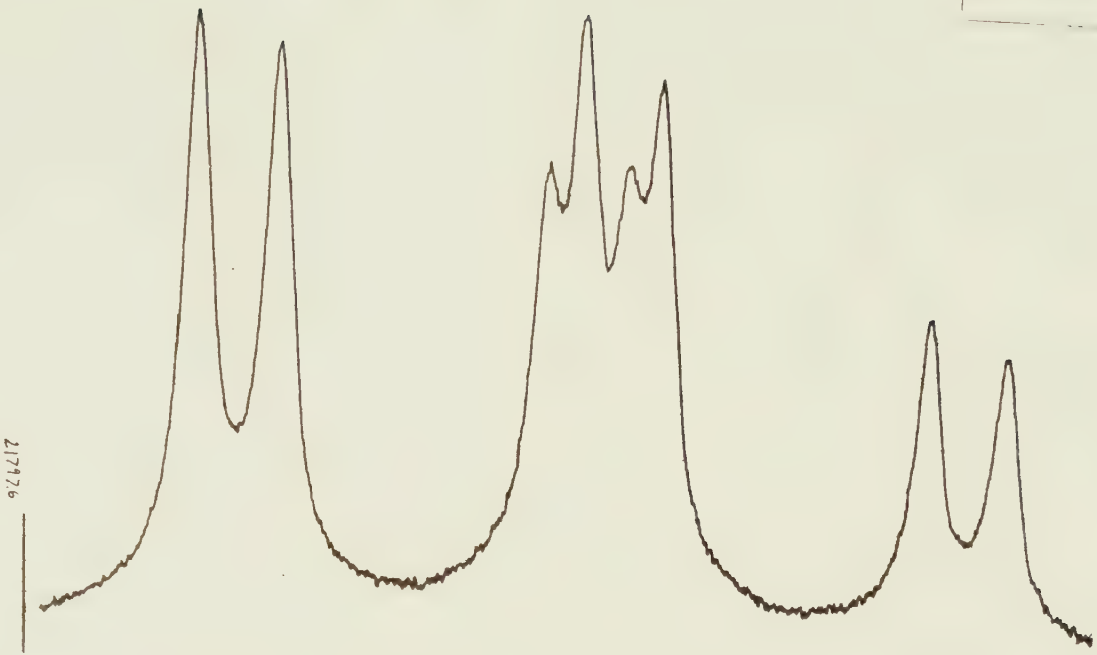
March 21

SAMPLE

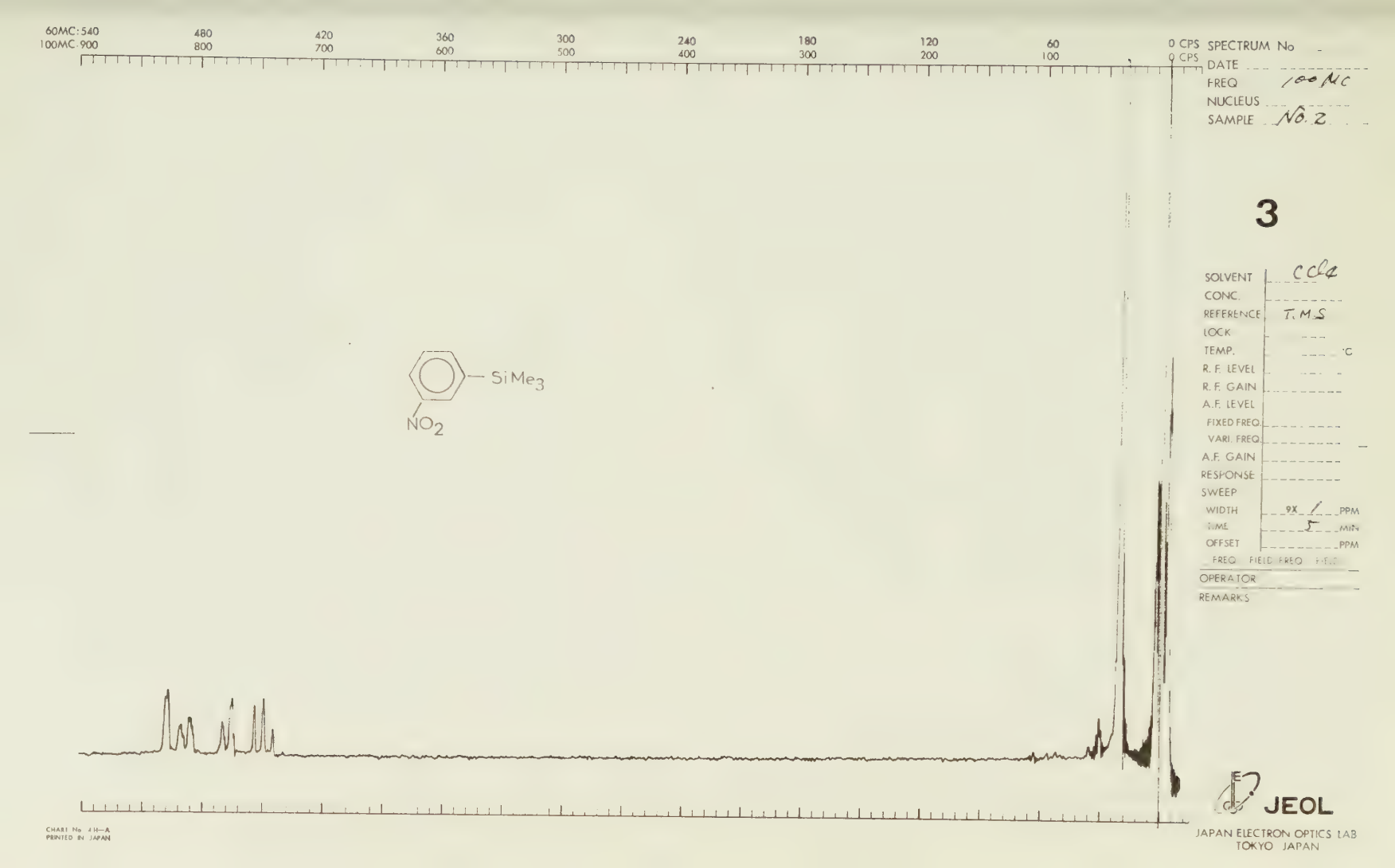


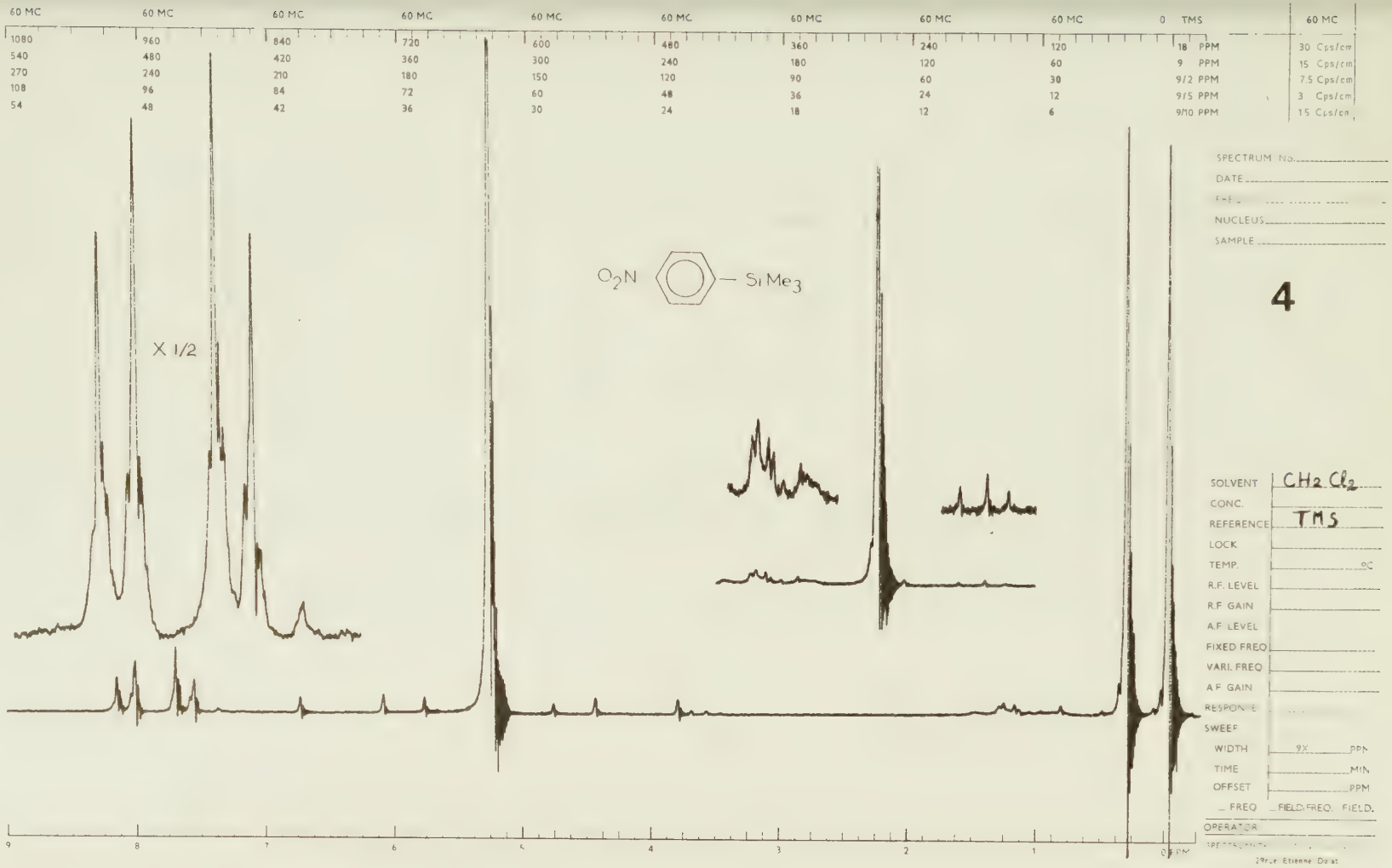
H 250
TMS
30
250
8
100
Sens 20

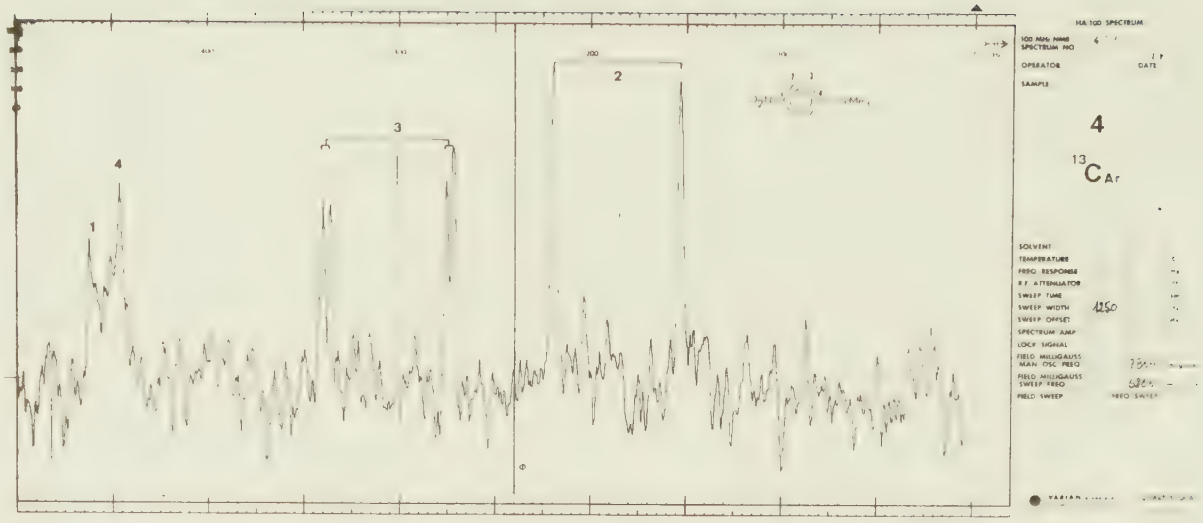
1 Hz

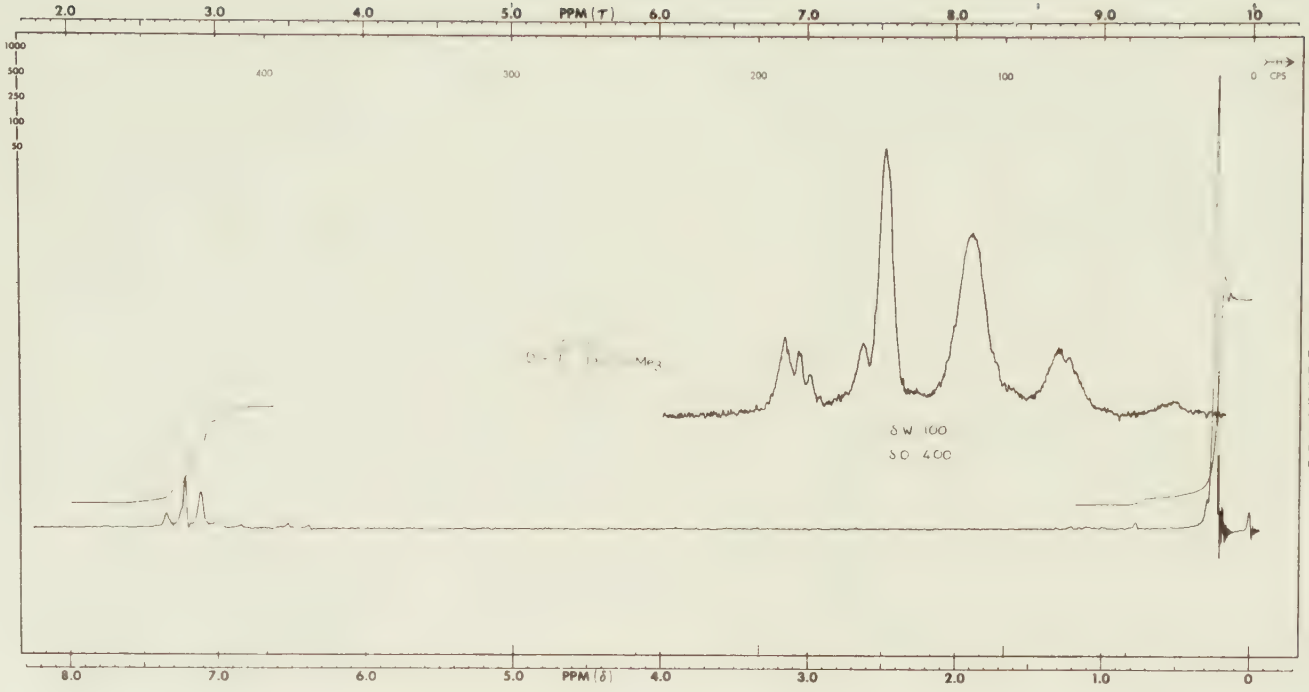


21797.6


60MC: 540
100MC: 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No
DATE
FREQ 100 MC
NUCLEUS
SAMPLE No. 2
3
SiMe3
NO2
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE T.M.S
LOCK
TEMP. °C
R. F. LEVEL
R. F. GAIN
A.F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI. FREQ.
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD FREQ
OPERATOR
REMARKS
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN
CHART No 41H-A
PRINTED IN JAPAN


60 MC
1080
540
270
108
54
960
480
240
96
48
840
420
210
84
42
720
360
180
72
36
600
300
150
60
30
480
240
120
48
24
360
180
90
36
18
240
120
60
24
12
120
60
30
12
6
0 TMS
18 PPM
9 PPM
9/2 PPM
9/5 PPM
9/10 PPM
60 MC
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
X 1/2
O_2N
$SiMe_3$
SPECTRUM No.
DATE
NUCLEUS
SAMPLE
4
SOLVENT CH_2Cl_2
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. °C
R.F. LEVEL
R.F. GAIN
A.F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI. FREQ.
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH 9X PPM
TIME MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD FREQ. FIELD.
OPERATOR
6 9
8
7
6
5
4
3
2
1
0 PPM


1
2
3
4
MA-100 SPECTRUM
OPERATOR
DATE
SAMPLE
4
$^{13}C_{Ar}$
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ. RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
1250
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS MAIN OSC FREQ
FIELD MILLIGAUSS SWEEP FREQ
FIELD SWEEP
VARIAN



60 MC NMR SPECTRUM NO 89 9

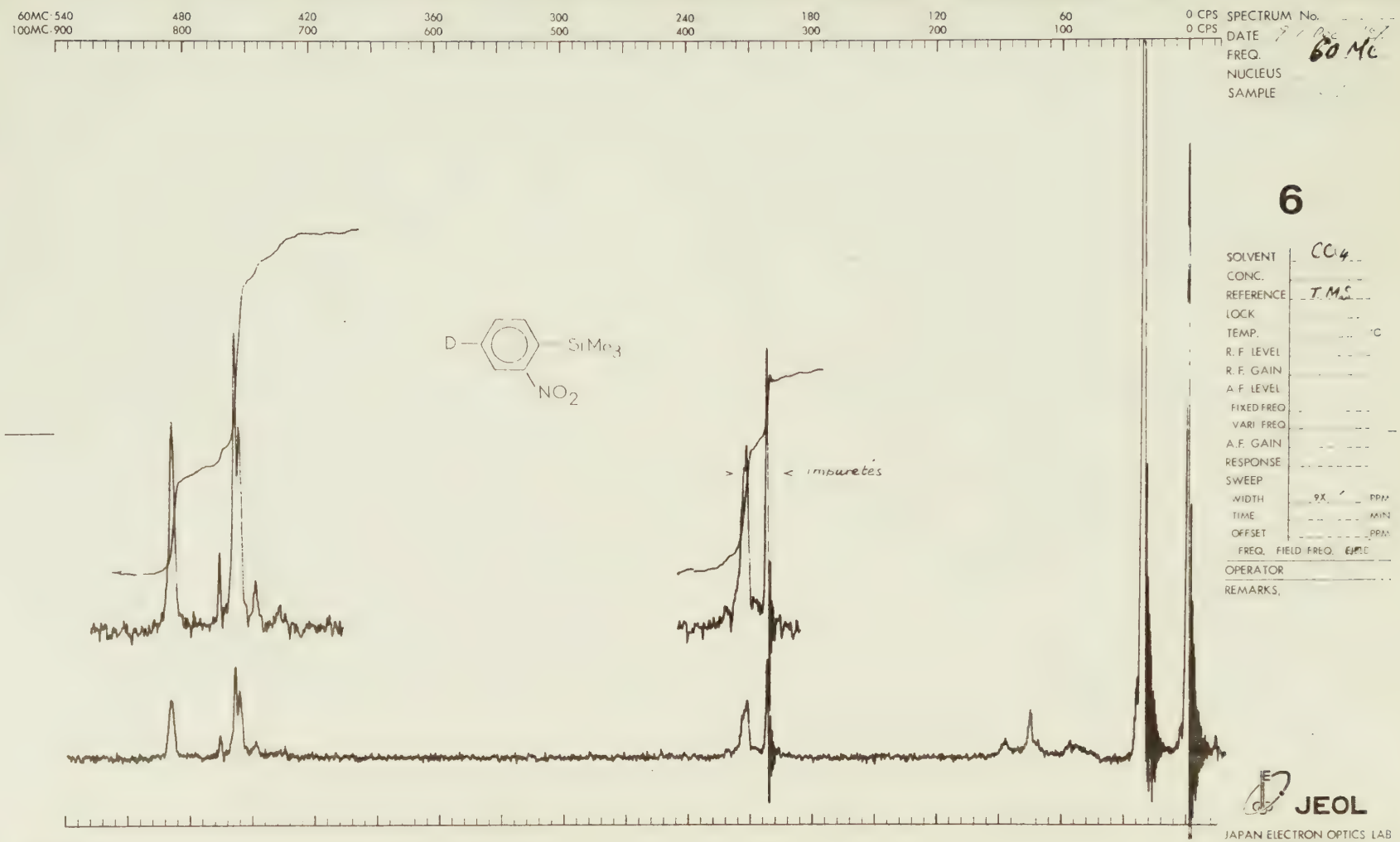
OPERATOR DATE

SAMPLE

5

SOLVENT
TEMPERATURE °C
FILTER BANDWIDTH cps
R F FIELD mG
SWEEP TIME sec
SWEEP WIDTH cps
SWEEP OFFSET cps
SPECTRUM AMP
INTEGRAL AMP
REMARKS

VARIAN CHART 560



SPECTRUM No.
DATE
FREQ. 60 Mc
NUCLEUS
SAMPLE

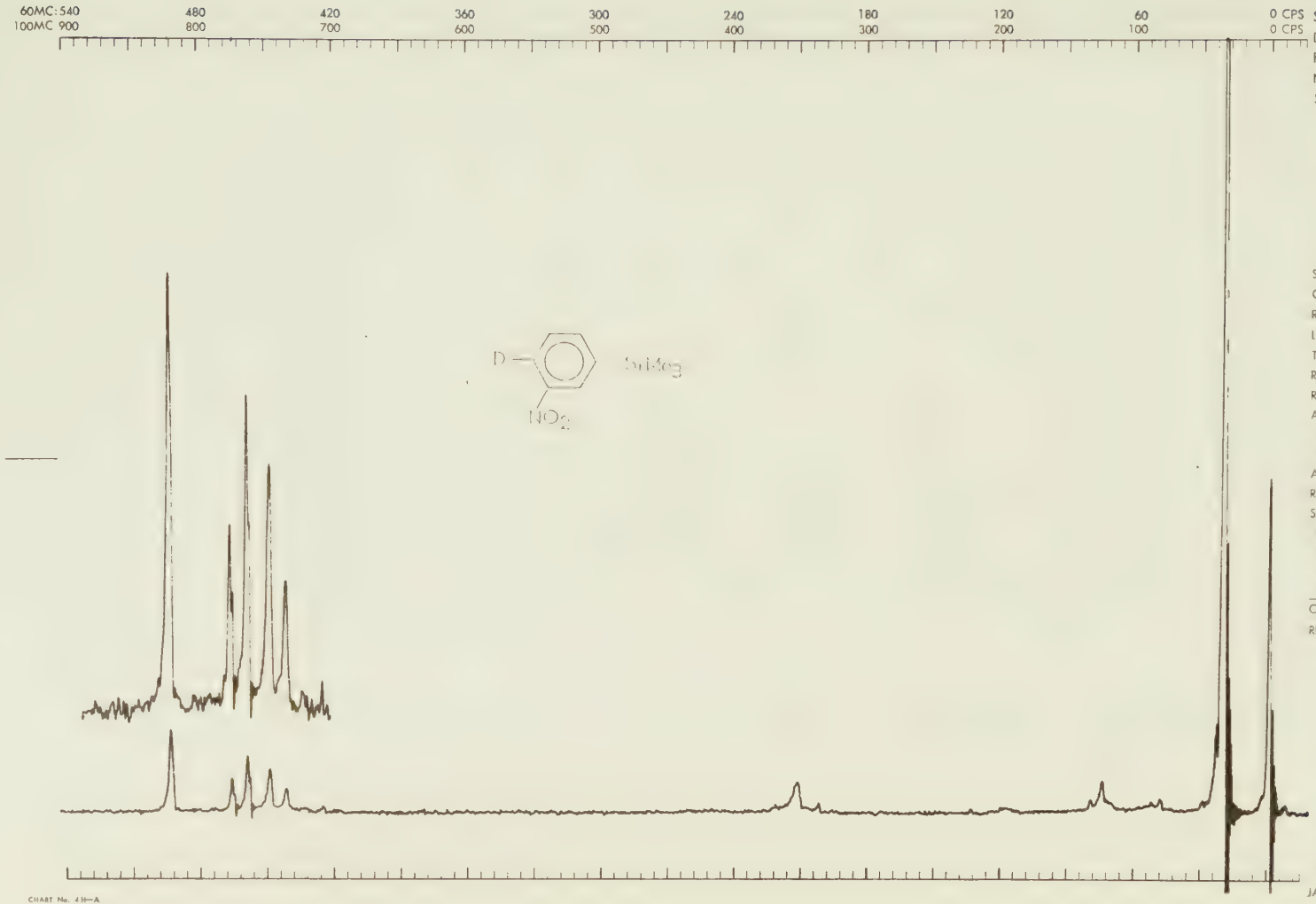
6

SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	T.M.S.
LOCK	
TEMP.	°C
R.F. LEVEL	
R.F. GAIN	
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ.	
VARI FREQ.	
A.F. GAIN	
RESPONSE	
SWEEP	
WIDTH	PPM
TIME	MIN
OFFSET	PPM
FREQ. FIELD FREQ.	

OPERATOR
REMARKS,

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

CHART No. 4H-A
PRINTED IN JAPAN



SPECTRUM No. _____
DATE 27 Dec 72
FREQ. 60 MC.
NUCLEUS
SAMPLE

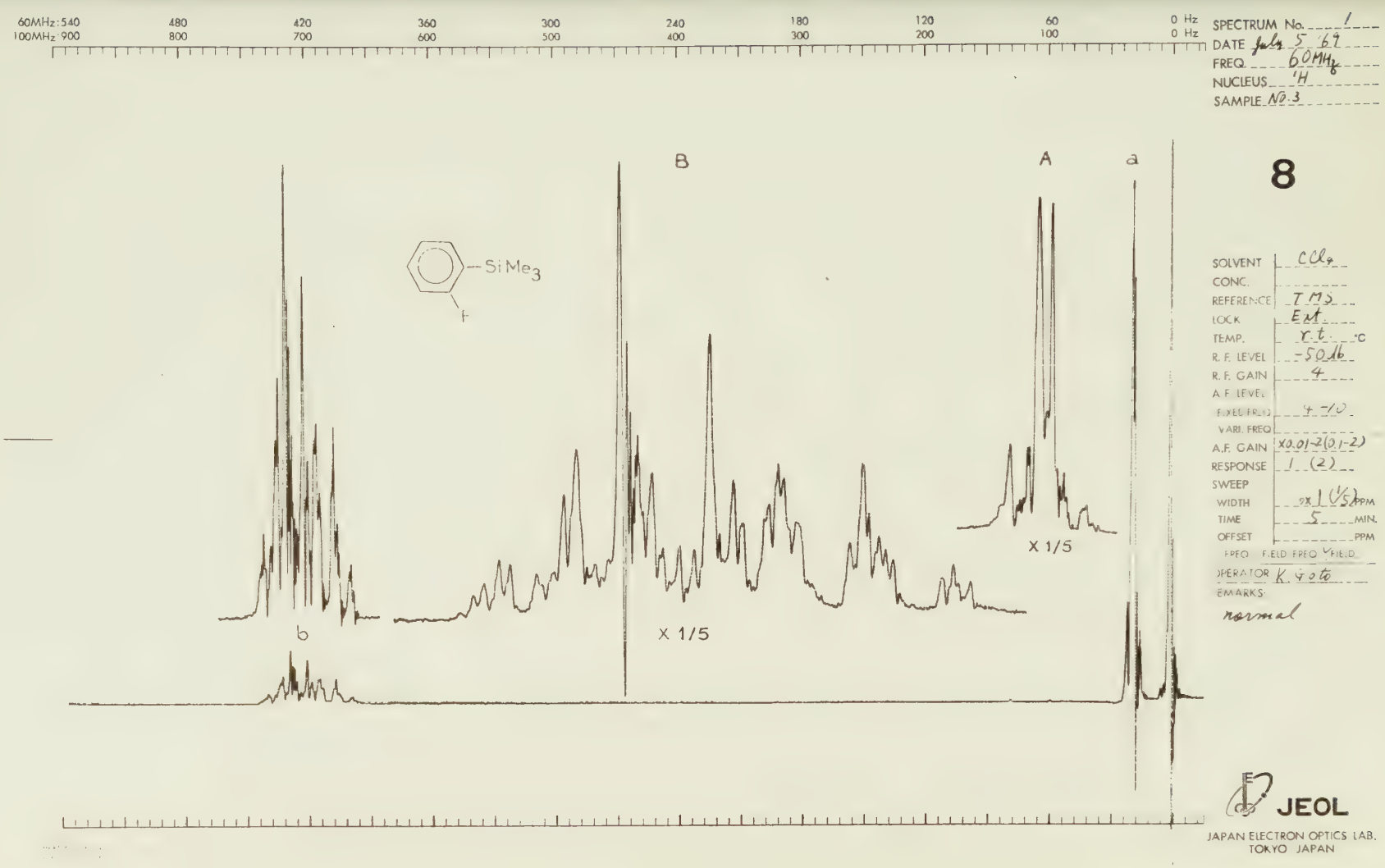
7

SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP °C
R. F. LEVEL
R. F. GAIN
A. F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI FREQ.
A. F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH 9K / PPM
TIME MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD FREQ

OPERATOR
REMARKS

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

CHART No. 4H-A
PRINTED IN JAPAN

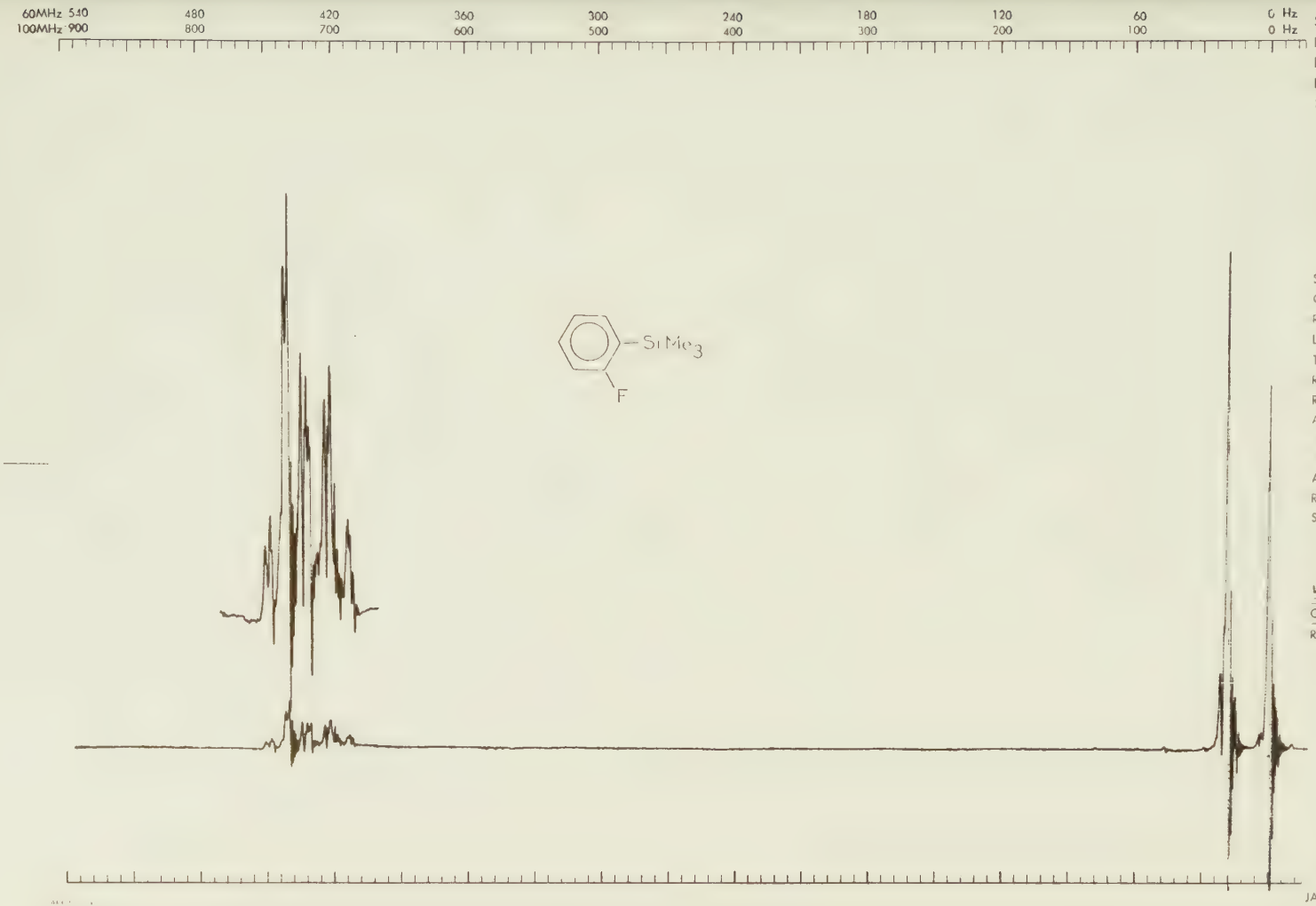


SPECTRUM No. 1
DATE July 5 '69
FREQ. 60MHz
NUCLEUS ^1H
SAMPLE No.3

8

SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	TMS
LOCK	EXT.
TEMP.	r.t. °C
R. F. LEVEL	-50db
R. F. GAIN	4
A. F. LEVEL	
FIXED FREQ	4-10
VARI. FREQ	
A.F. GAIN	X0.01-2(0.1-2)
RESPONSE	1 (2)
SWEEP WIDTH	2X 1 (1/5) PPM
TIME	5 MIN.
OFFSET	PPM
FREQ. FIELD	FREQ. FIELD
OPERATOR	K. Yoto
REMARKS:	normal

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN



SPECTRUM No. 2
DATE July 5 '69
FREQ. 60MHz
NUCLEUS ^1H
SAMPLE NO. 3

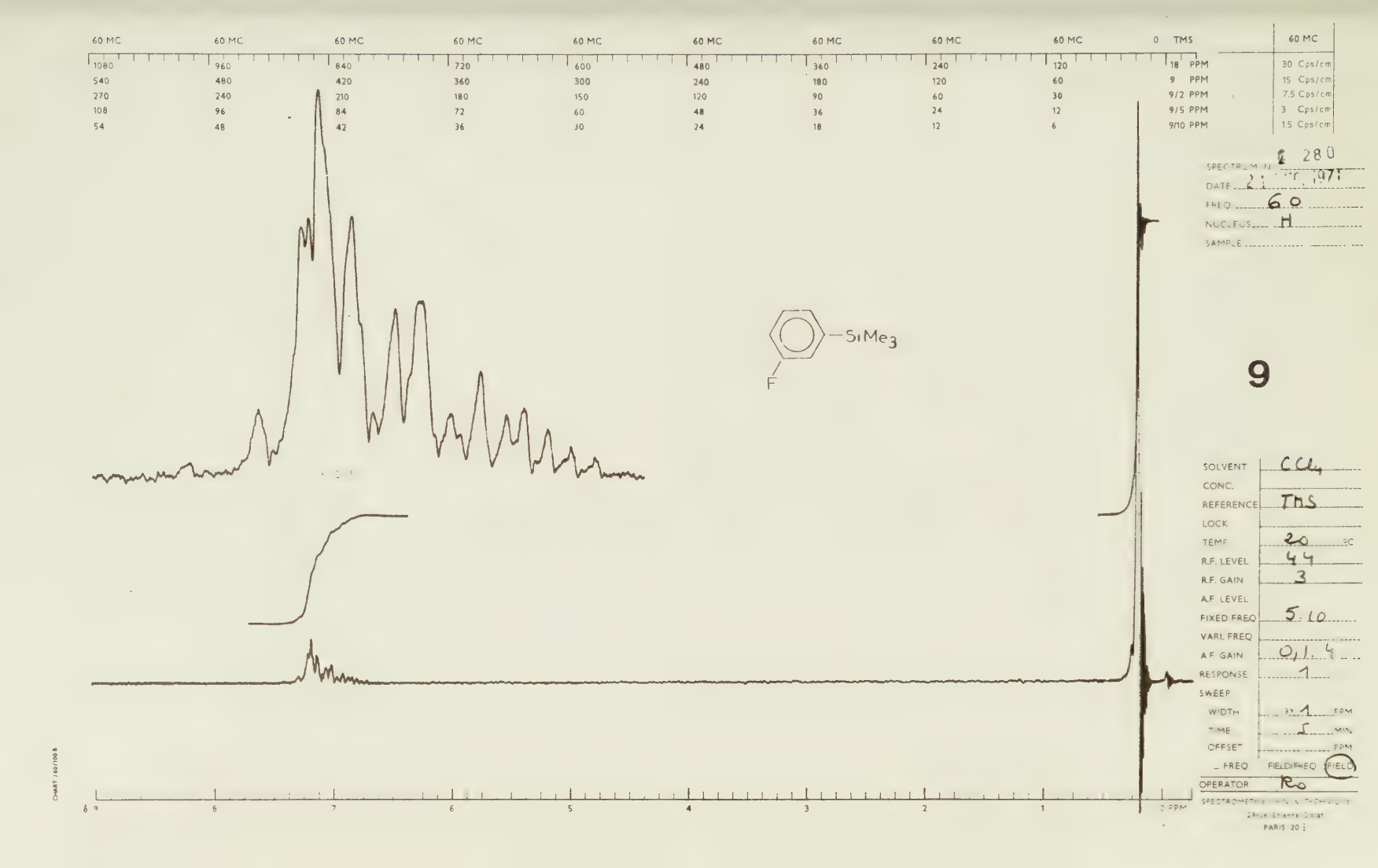
8 $\{^{19}F\}$

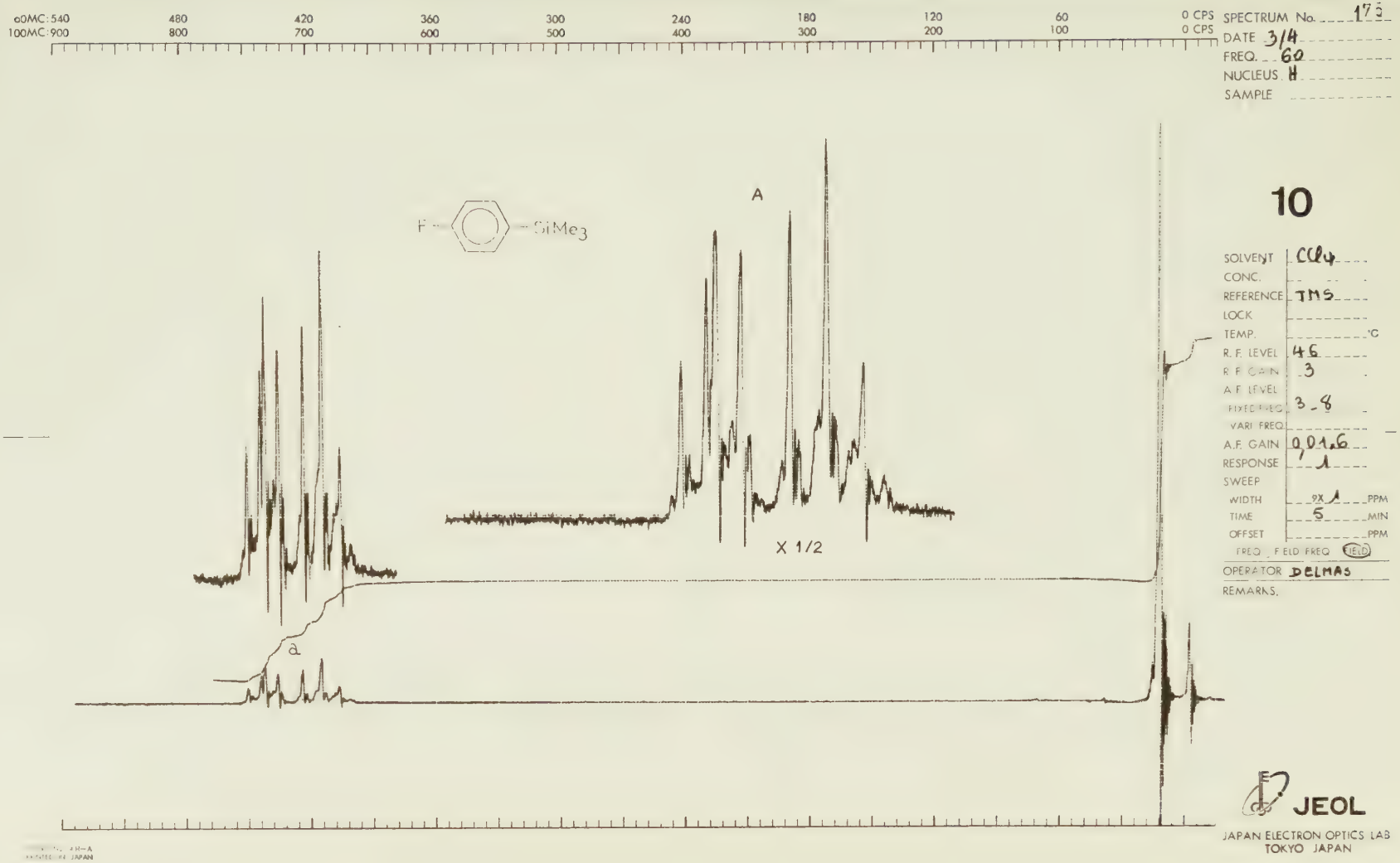
SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	TMS
LOCK	Ext.
TEMP.	r.t. °C
R.F. LEVEL	-50db
R.F. GAIN	3
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ.	
VARI. FREQ.	+10
A.F. GAIN	X0.01(0.1-2)
RESPONSE	2
SWEEP	
WIDTH	9X 1/5 PPM
TIME	5 MIN
OFFSET	PPM
✓FREQ. FIELD/FREQ. FIELD	
OPERATOR	K. Yoto

REMARKS;

$^1H-\{^{19}F\}$

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN


60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
0 TMS
1080
960
840
720
600
480
360
240
120
18 PPM
540
480
420
360
300
240
180
120
60
9 PPM
270
240
210
180
150
120
90
60
30
9/2 PPM
108
96
84
72
60
48
36
24
12
9/5 PPM
54
48
42
36
30
24
18
12
6
9/10 PPM
60 MC
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
SPECTROMETER 280
DATE
FREQ 60
NUCLEUS H
SAMPLE
SiMe3
F
9
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP 20 °C
R.F. LEVEL 44
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.10
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0,1,4
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 1 PPM
TIME 1 MIN.
OFFSET PPM
FREQ FIELD/FREQ FIELD
OPERATOR Ro
δ ppm
8
7
6
5
4
3
2
1
0 PPM



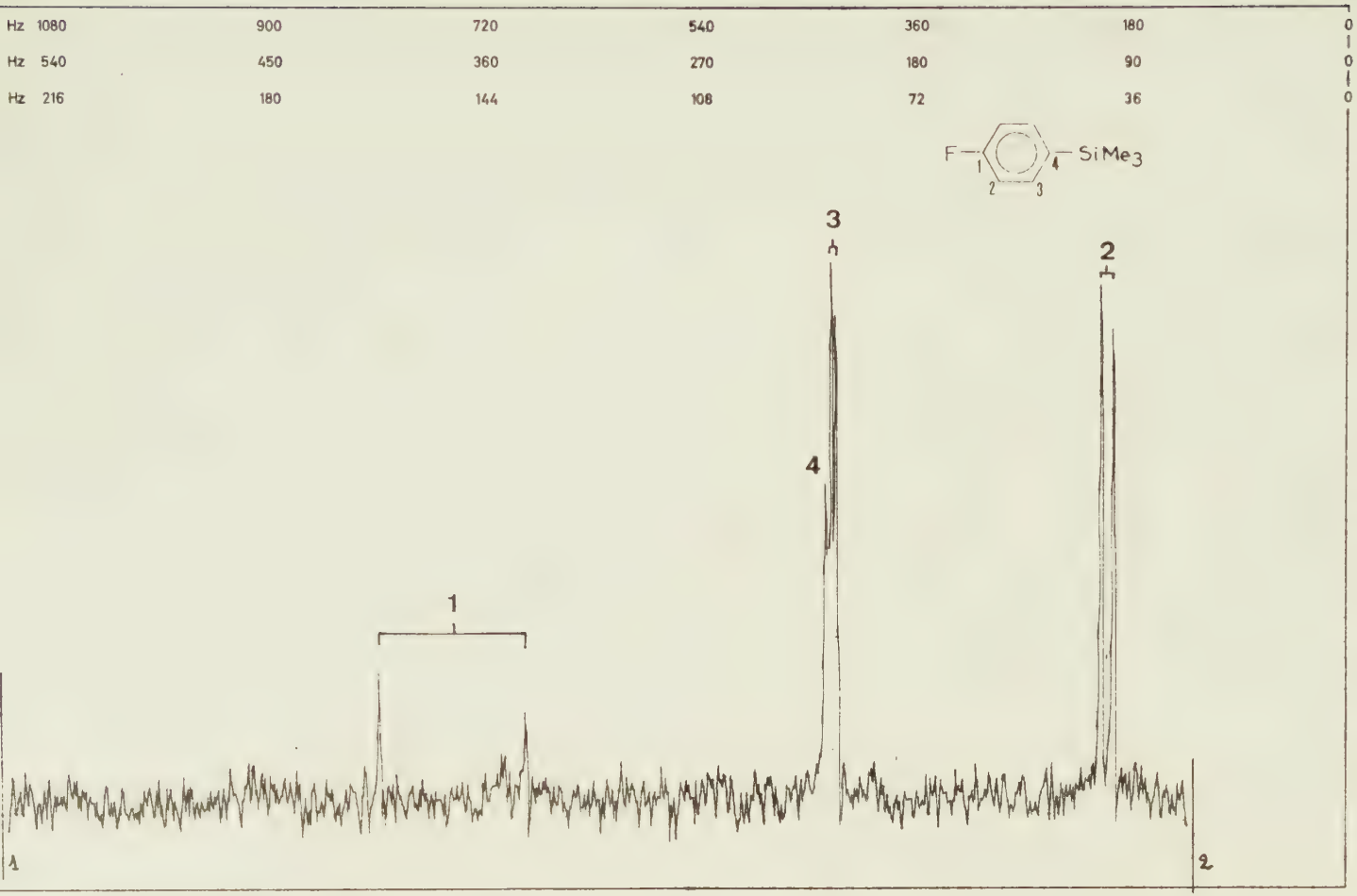
SPECTRUM No. 175
DATE 3/4
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

10

SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. °C
R.F. LEVEL 46
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ. 3.8
VARI FREQ.
A.F. GAIN 0,01.6
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ. FIELD

OPERATOR DELMAS
REMARKS.

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN



No M

Kern ^{13}C

Frequenz 23 MHz

Substanz

Lösung % in

int Standard

10

$^{13}C\{^{1}H\}$

1

2

1018 W

Zeitkonstante sec

Sweepbreite ⊞⊟ Hz/cm

Sweepdauer sec

Sweep 0-Punkt Hz

Sendeleistung f_0 dB

f_1 dB

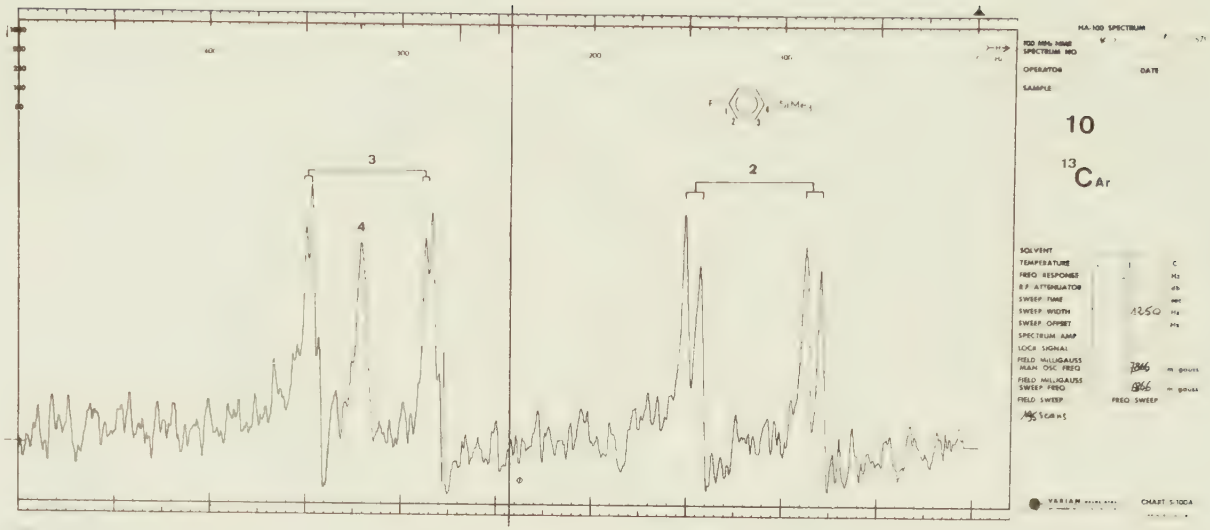
f_2 dB

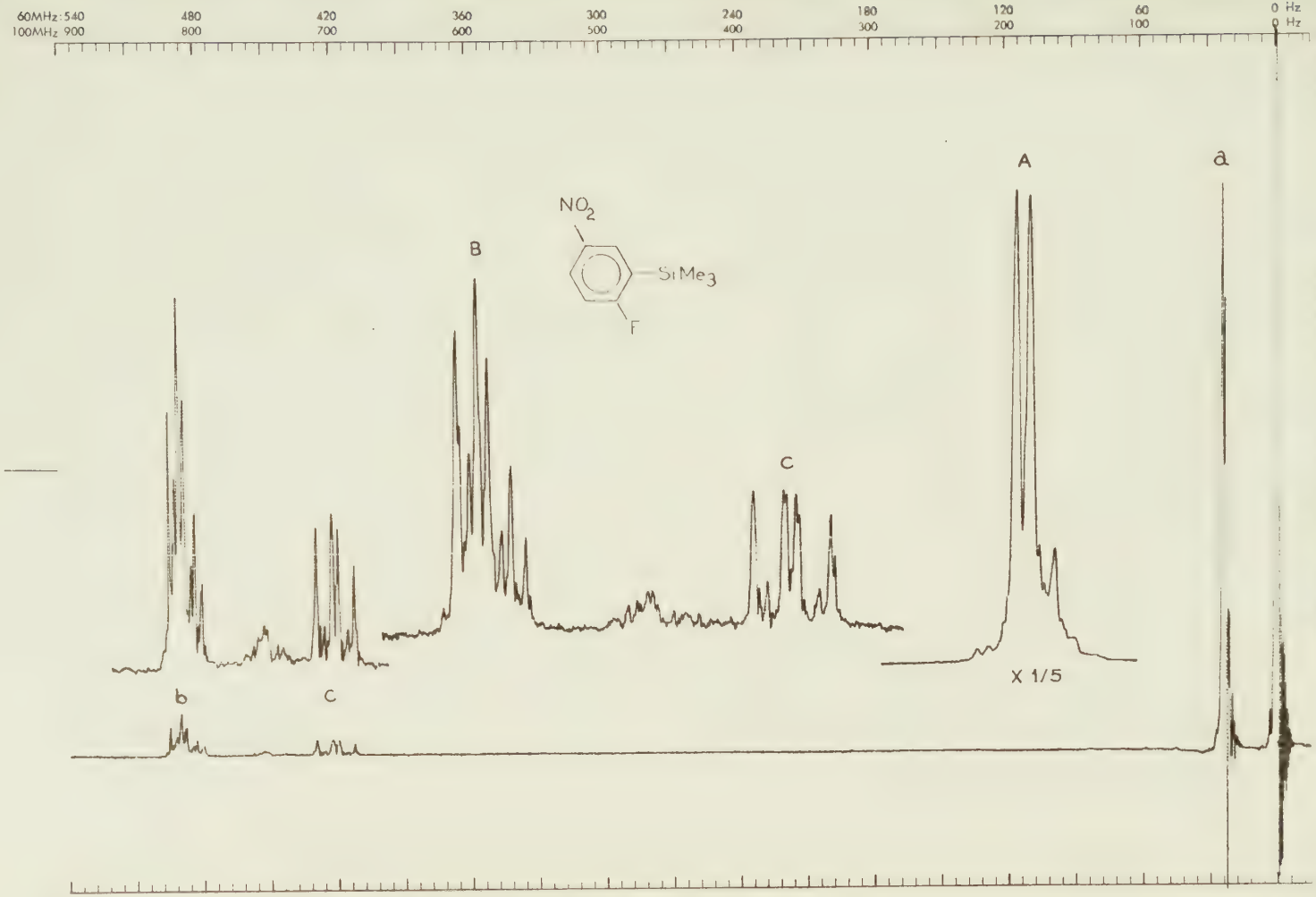
Frequenz ^1H f_2 Hz

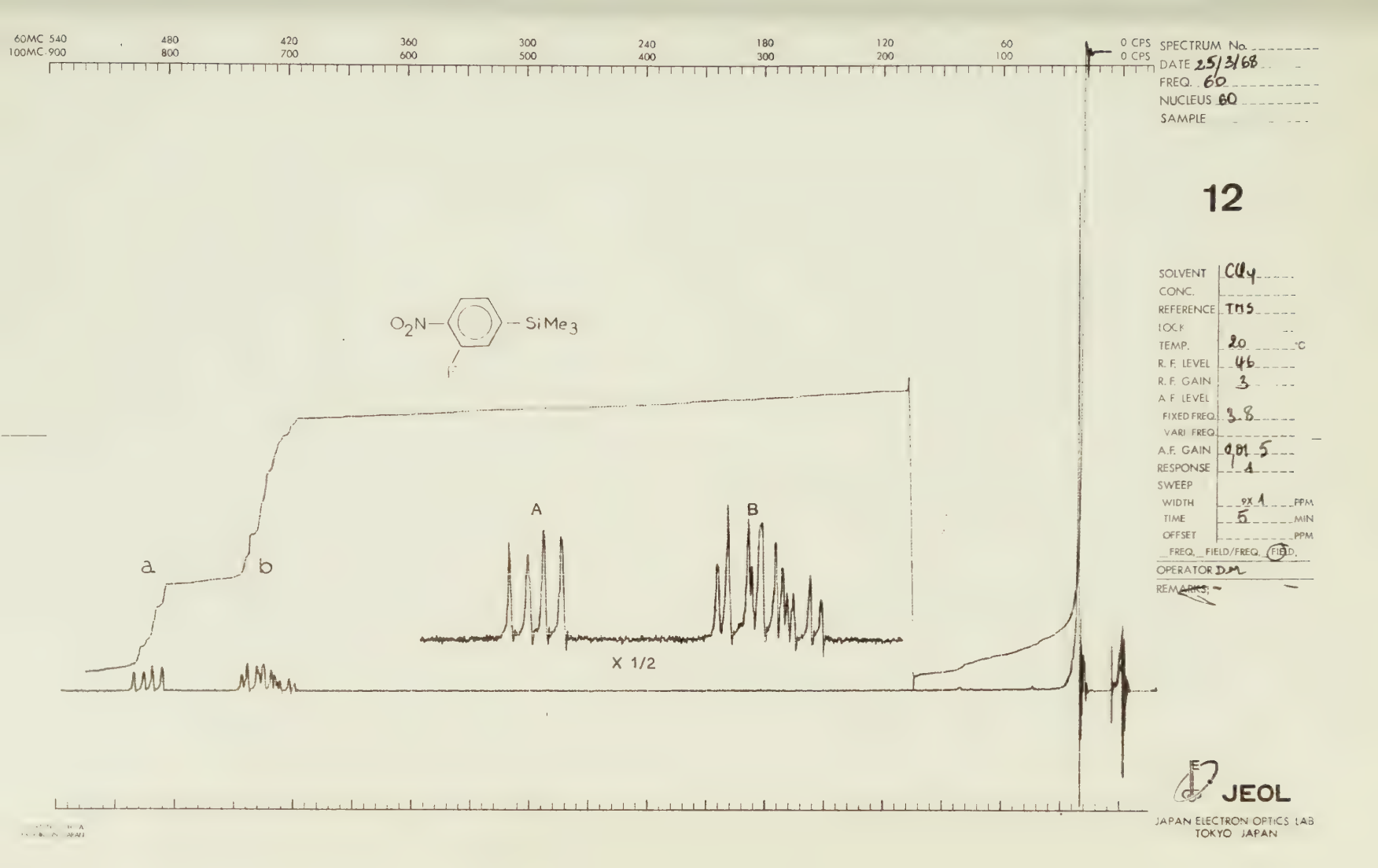
Sweepdauer		10	20	50	sec
Sweep breite Hz / cm	6	23	12	4,6	Vorschub
	15	57	29	12	Hz/sec
	30	115	58	23	gerundet

Aufnahme

Datum


3
4
2
10
$^{13}C_{Ar}$
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS MAN. OSC FREQ
FIELD MILLIGAUSS SWEEP FREQ
FIELD SWEEP
SCANS
1250
7866
6866
FREQ SWEEP


60MHz: 540
100MHz 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 Hz
0 Hz
SPECTRUM No. 5
DATE July 5 61
FREQ. 60MHz
NUCLEUS 1H
SAMPLE No.5
11
NO2
SiMe3
F
A
a
B
C
b
c
X 1/5
SOLVENT CCl4
CONC
REFERENCE TMS
LOCK Ext.
TEMP. r.t. °C
R.F. LEVEL -4.4db
R.F. GAIN 4
A.F. LEVEL
A.F. GAIN x0.01 -2 (x0.1 -2)
RESPONSE 2
SWEEP
WIDTH 5 (1/5) PPM
TIME 2 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD/FREQ. FIELD
OPERATOR K. Yasuo
REMARKS
normal
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN



SPECTRUM No.
DATE 25/3/68
FREQ. 60
NUCLEUS 60
SAMPLE

12

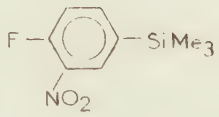
SOLVENT CCl_4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R. F. LEVEL 46
R. F. GAIN 3
A. F. LEVEL
FIXED FREQ. 3.8
VARI FREQ.
A.F. GAIN 401.5
RESPONSE 1 4
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD/FREQ. FIELD.
OPERATOR DM
REMARKS:

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

60MC 540 480 420 360 300 240 180 120 60 0 CPS
00MC 900 800 700 600 500 400 300 200 100 0 CPS

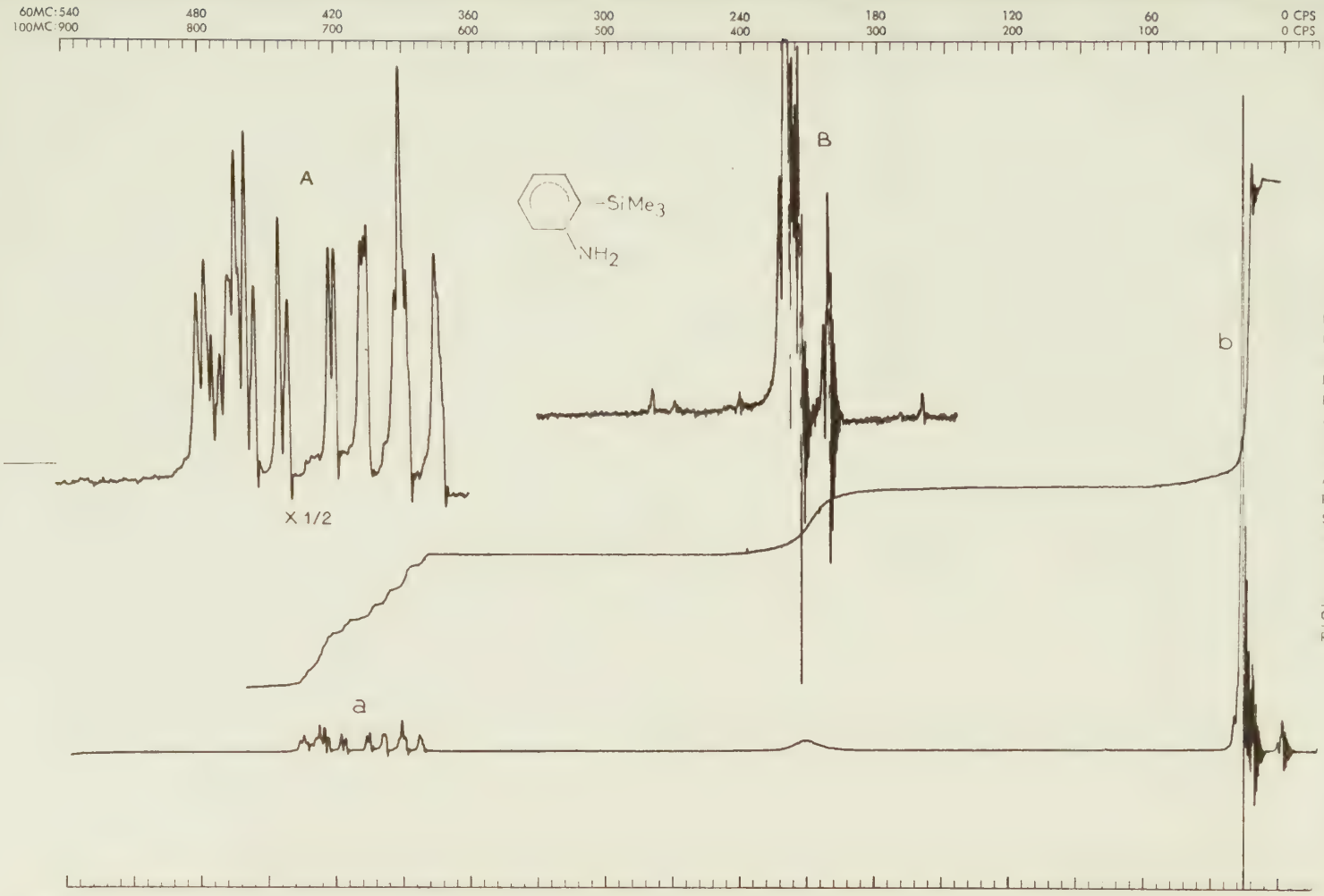
SPECTRUM No. 103
DATE 29-3-[illegible]
FREQ.
NUCLEUS
SAMPLE

13



SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP. °C
R.F. LEVEL
R.F. GAIN
A.F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI. FREQ.
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH PPM
TIME MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ. FIELD
OPERATOR
REMARKS;

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN

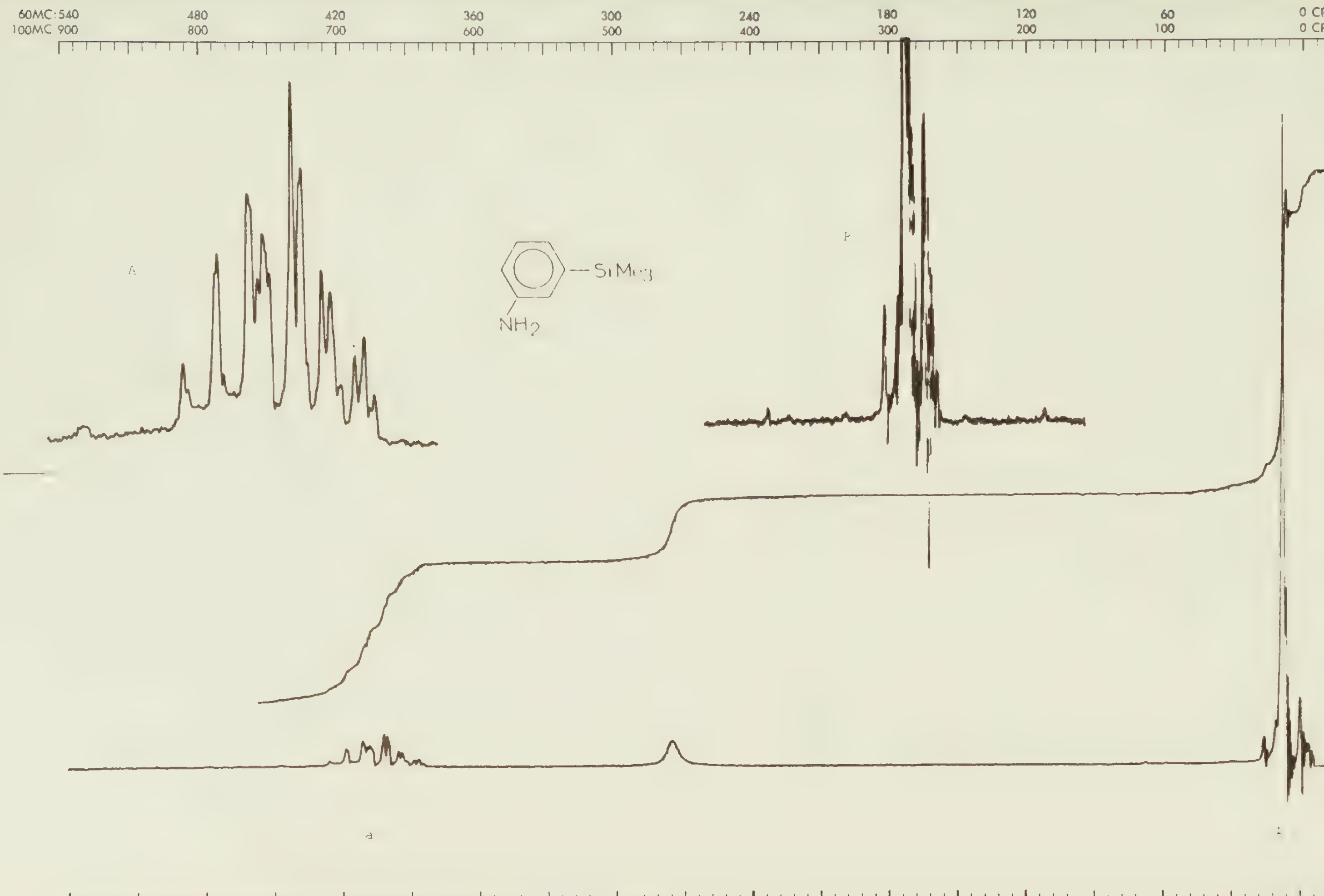


SPECTRUM No. 2
DATE 2 [illegible] 1971
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

14

SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. [illegible] C
R. F. LEVEL
R. F. GAIN
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 60
VARI. FREQ
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH 9X PPM
TIME MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD FREQ FIELD
OPERATOR
REMARKS

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN



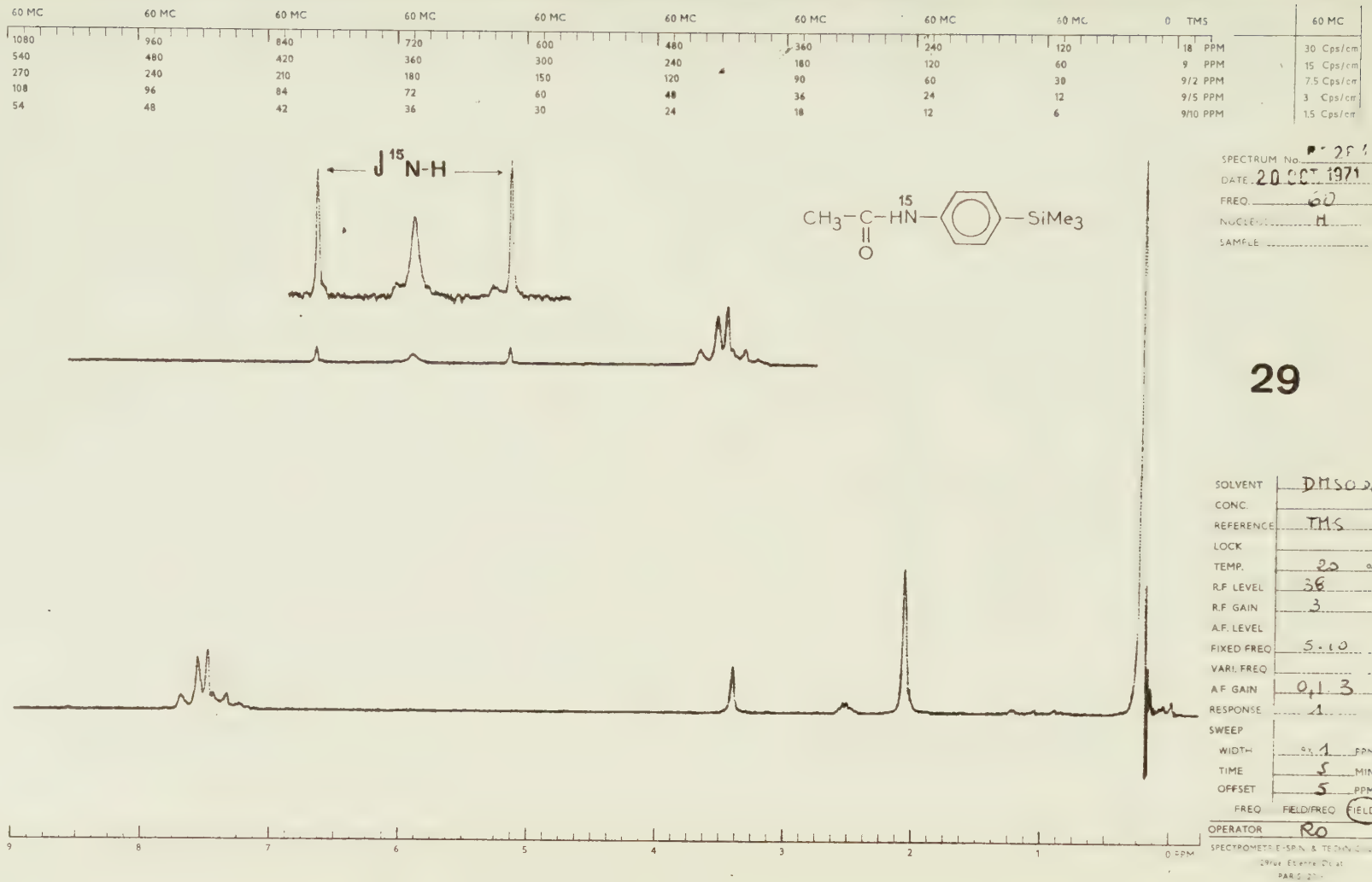
SPECTRUM No. 22-1
DATE 2 ... 1971
FREQ. 60
NUCLEUS
SAMPLE

15

SOLVENT	
CONC	
REFERENCE	
LOCK	
TEMP.	°C
R. F LEVEL	
R. F. GAIN	
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ	
VARI FREQ.	
A.F. GAIN	
RESPONSE	1
SWEEP	
WIDTH	9X PPM
TIME	MIN
OFFSET	PPM
FREQ. FIELD FREQ. FIELD.	
OPERATOR	
REMARKS.	

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
0 TMS
60 MC
1080
960
840
720
600
480
360
240
120
18 PPM
30 Cps/cm
540
480
420
360
300
240
180
120
60
9 PPM
15 Cps/cm
270
240
210
180
150
120
90
60
30
9/2 PPM
7.5 Cps/cm
108
96
84
72
60
48
36
24
12
9/5 PPM
3 Cps/cm
54
48
42
36
30
24
18
12
6
9/10 PPM
1.5 Cps/cm
SPECTRUM No. 25_0
DATE 12 OCT 1971
FREQ 60
NUCLEUS H
SAMPLE
A.
H2N—SiMe3
16
a
SOLVENT CCl4
CONC
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP 20 °C
R.F. LEVEL 4.6
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.10
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0,1.3
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD/FREQ. (FIELD)
OPERATOR RU
SPECTROMETRIE-SPIN & TECHNOLOGIE
PARIS 20e
δ 9
8
7
6
5
4
3
2
1
0 PPM


60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 0 TMS
1080 960 840 720 600 480 360 240 120 18 PPM
540 480 420 360 300 240 180 120 60 9 PPM
270 240 210 180 150 120 90 60 30 9/2 PPM
108 96 84 72 60 48 36 24 12 9/5 PPM
54 48 42 36 30 24 18 12 6 9/10 PPM
60 MC
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
J 15N-H
CH3-C-15HN-SiMe3
O
SPECTRUM No. P 2818
DATE 20 OCT 1971
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
29
SOLVENT DMSO
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 oC
R.F. LEVEL 38
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.00
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0,1 3
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 0,1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET 5 PPM
FREQ FIELD/FREQ FIELD
OPERATOR RO
SPECTROMETRE-SPIN & TECHNIQUE
29 rue Etienne Dolet
PARIS 20e
CHART 160/1068
δ 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 PPM

60MC·540
100MC·900

480 800 420 700 360 600 300 500 240 400 180 300 120 200 60 100 0 CPS 0 CPS

SPECTRUM No. 1522
DATE 24 [illegible]
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

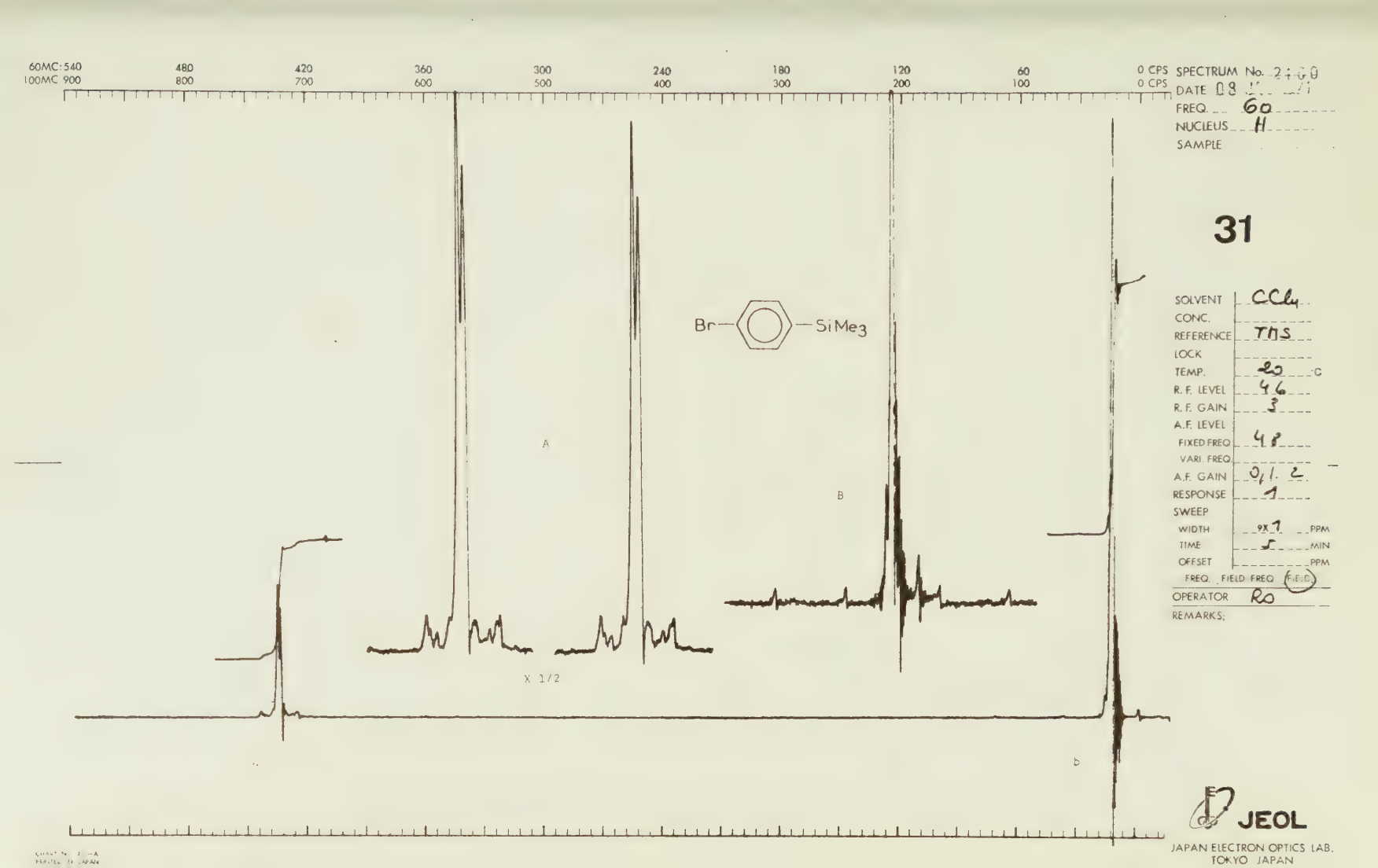
30

SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 C
R.F. LEVEL 46
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ. 58
VARI. FREQ.
A.F. GAIN 0.018
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD/FREQ. FIELD

OPERATOR DELMAS
REMARKS:

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN

CHART No. 4A-A
PRINTED IN JAPAN



SPECTRUM No. 2 : 00
DATE 08 [illegible] 71
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

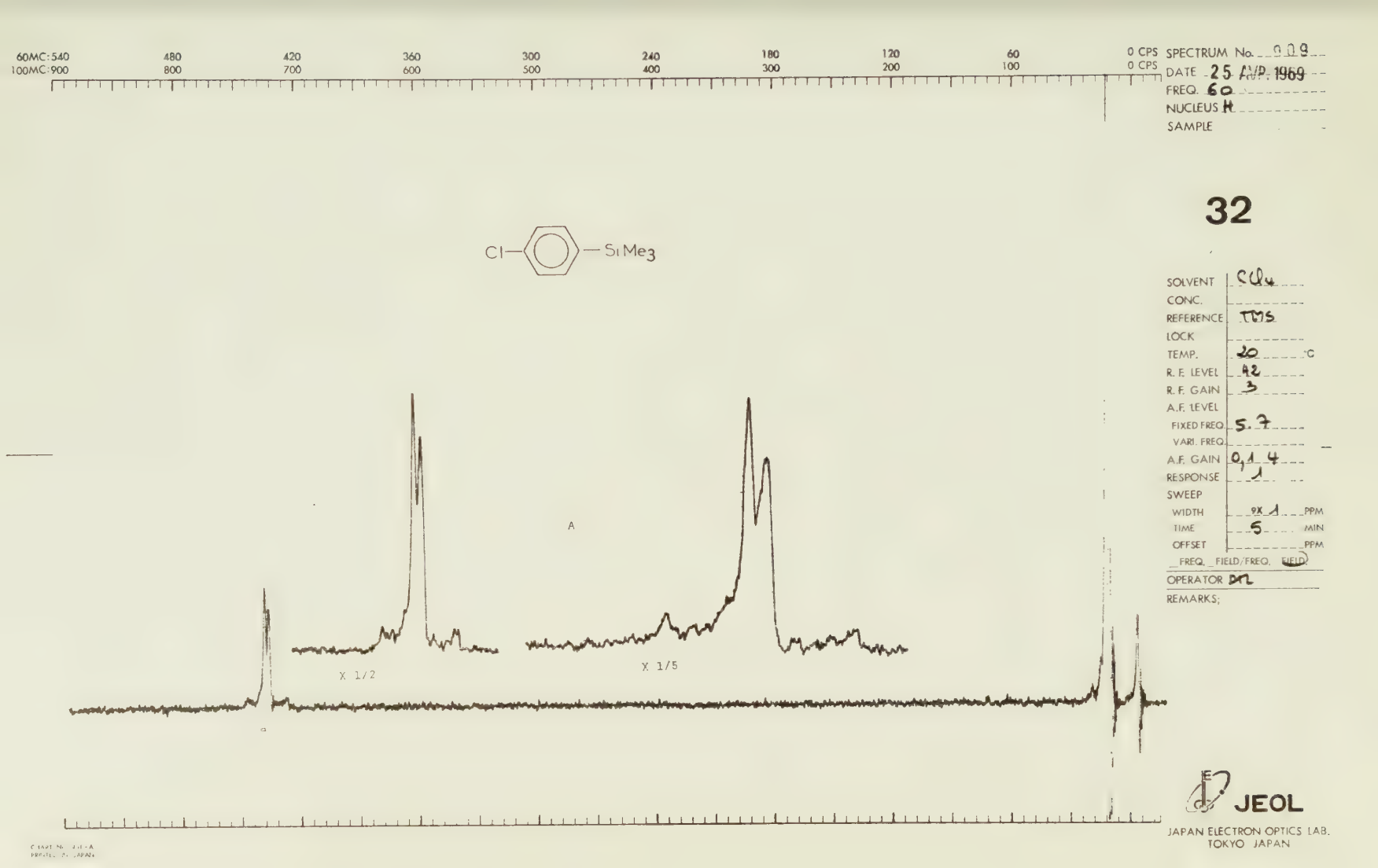
31

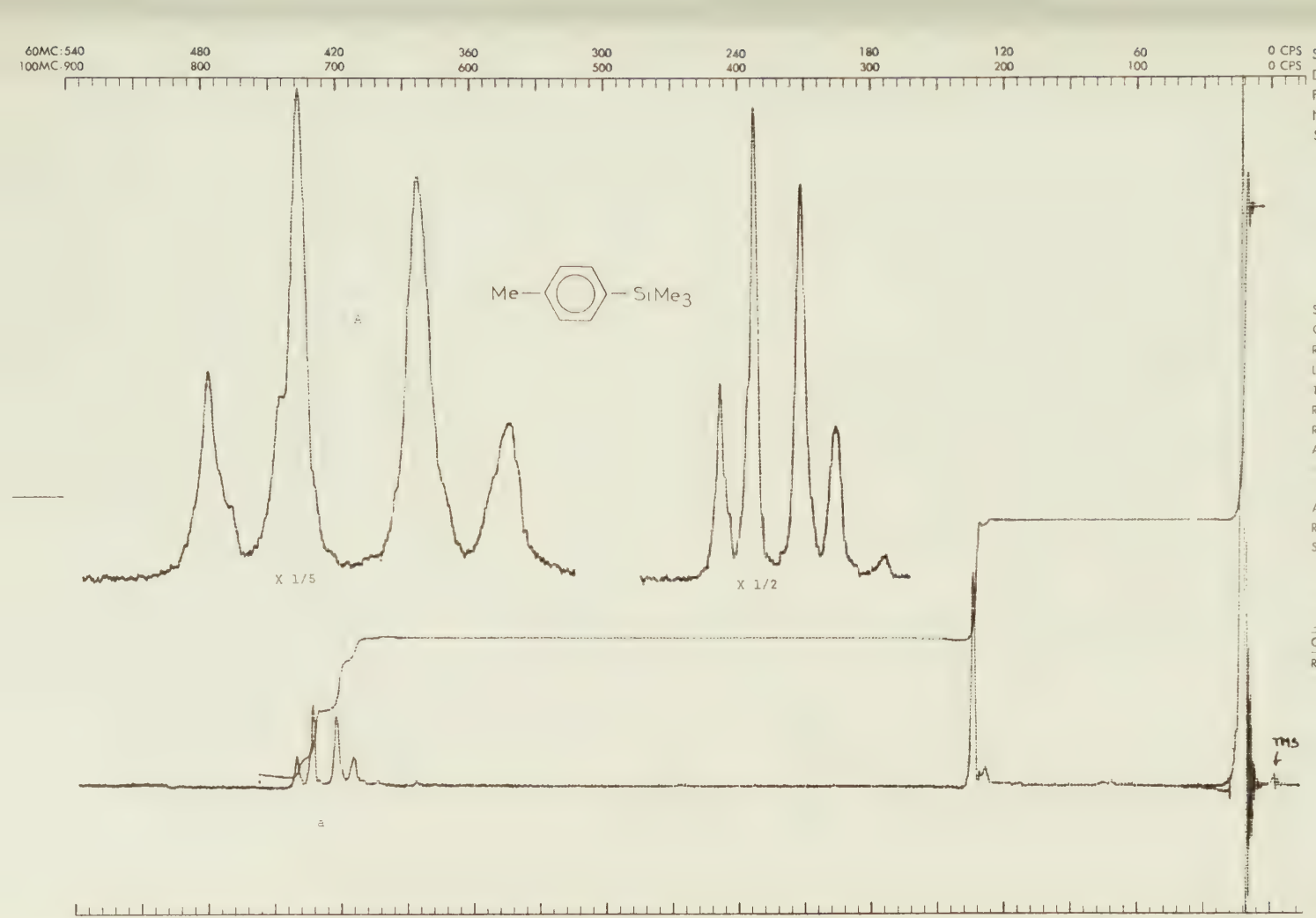
SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	TMS
LOCK	
TEMP.	29 °C
R. F. LEVEL	46
R. F. GAIN	3
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ	48
VARI. FREQ	
A.F. GAIN	0, 1. 2
RESPONSE	1
SWEEP	
WIDTH	9X1 PPM
TIME	5 MIN
OFFSET	PPM
FREQ. FIELD FREQ.	(FIELD)

OPERATOR Ro

REMARKS:

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN


60MC: 540
100MC: 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No. 009
DATE 25 AUG. 1969
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
32
Cl
SiMe3
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R. F. LEVEL 42
R. F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ. 5.7
VARI. FREQ.
A.F. GAIN 0,1 4
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD/FREQ. FIELD
OPERATOR DTL
REMARKS;
A
X 1/2
X 1/5
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN



SPECTRUM No. 226
DATE 10/5
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

33

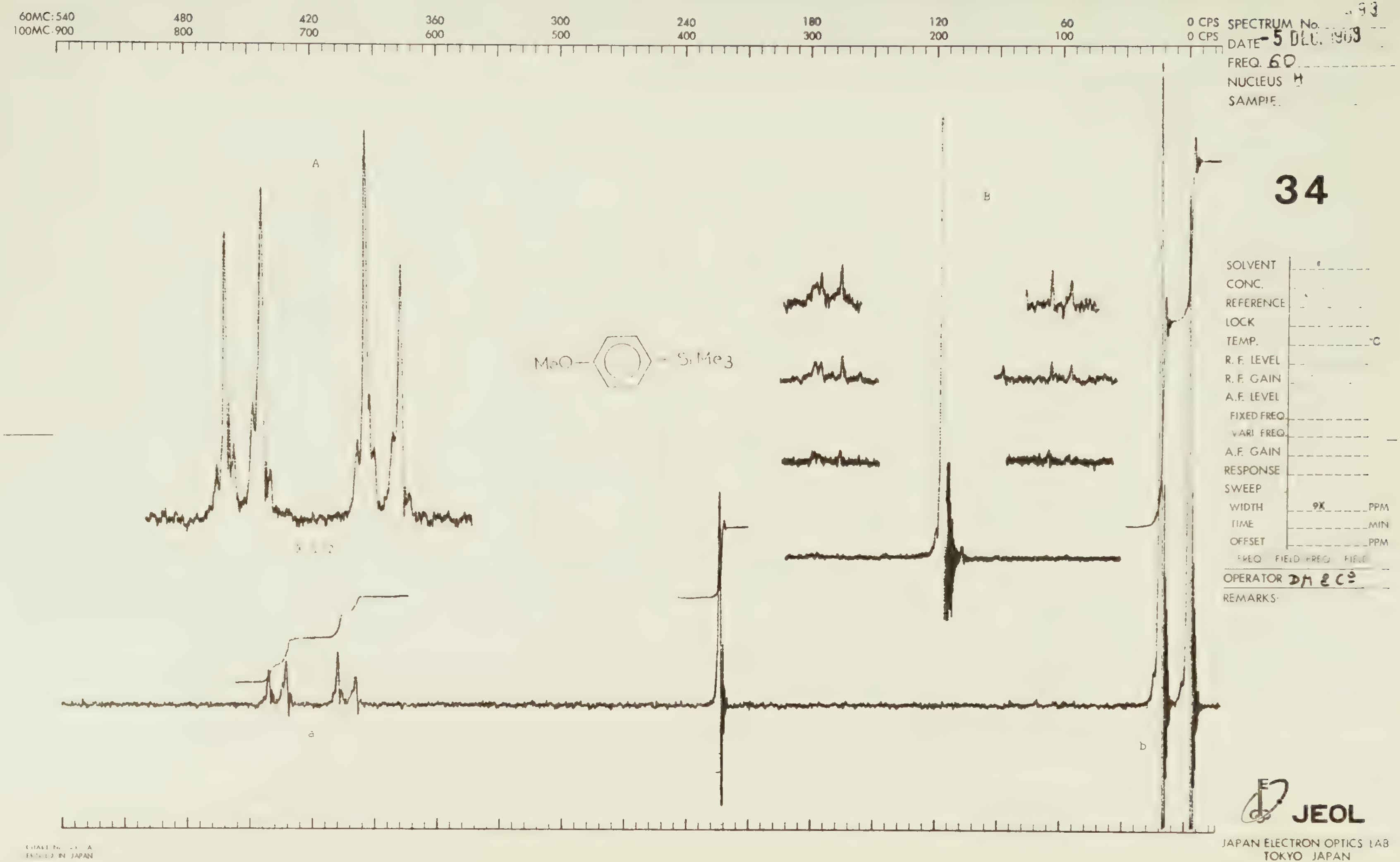
SOLVENT	CCl_4
CONC	
REFERENCE	TMS
LOCK	
TEMP	24 C
R. F. LEVEL	H6
R. F. GAIN	F 3
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ.	3.5
VARI FREQ.	
A.F. GAIN	4.1.6
RESPONSE	1
SWEEP	
WIDTH	9X 1 PPM
TIME	5 MIN.
OFFSET	PPM

FREQ. FIELD/FREQ. FIELD.

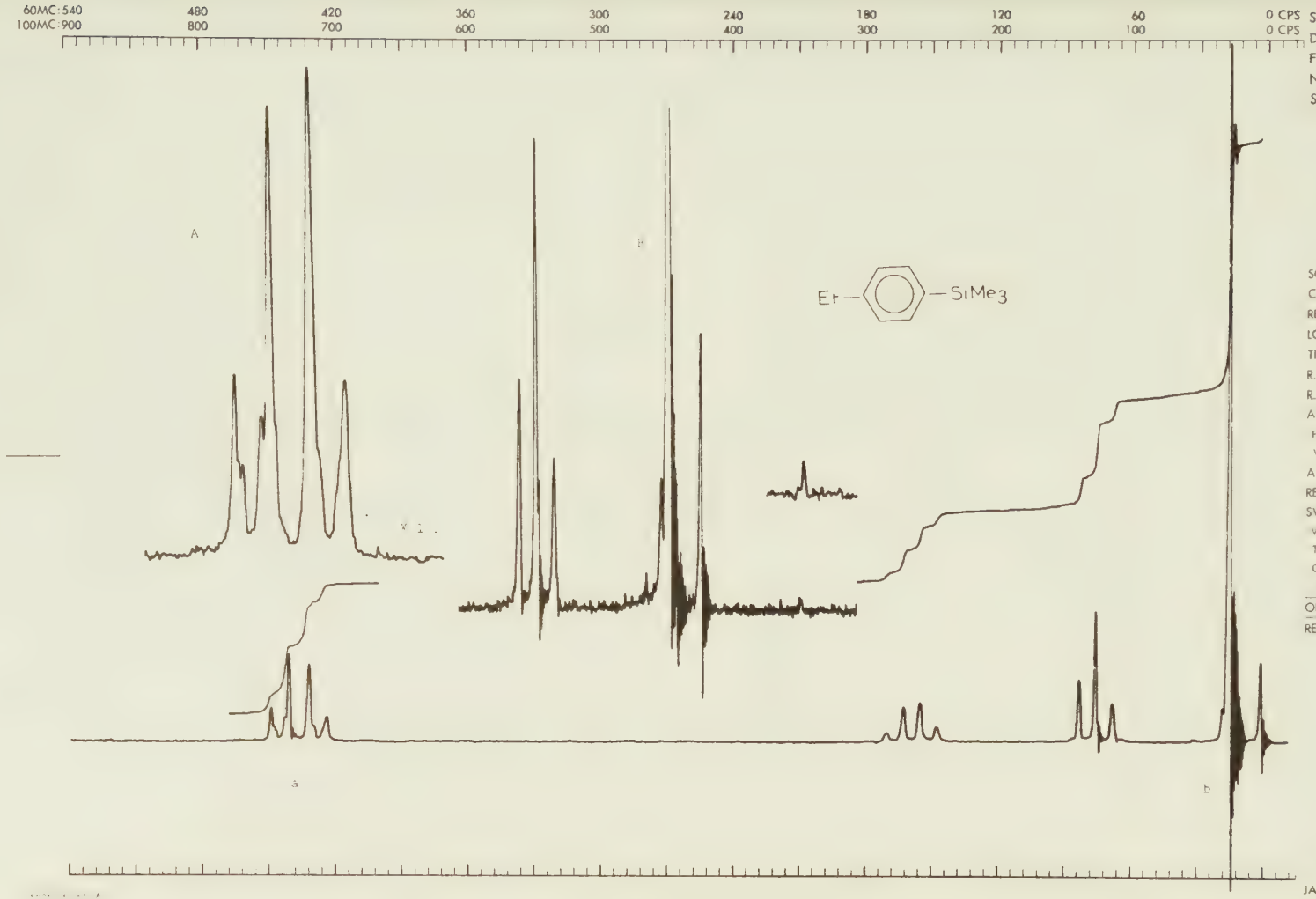
OPERATOR PELTA

REMARKS.

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN



60MC: 540
100MC: 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No.
DATE 5 DEC. 1969
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
34
A
B
a
b
MeO—C6H4—SiMe3
SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP. °C
R. F. LEVEL
R. F. GAIN
A.F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI FREQ.
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH 9X PPM
TIME MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD FREQ FIELD
OPERATOR DM & CO
REMARKS
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

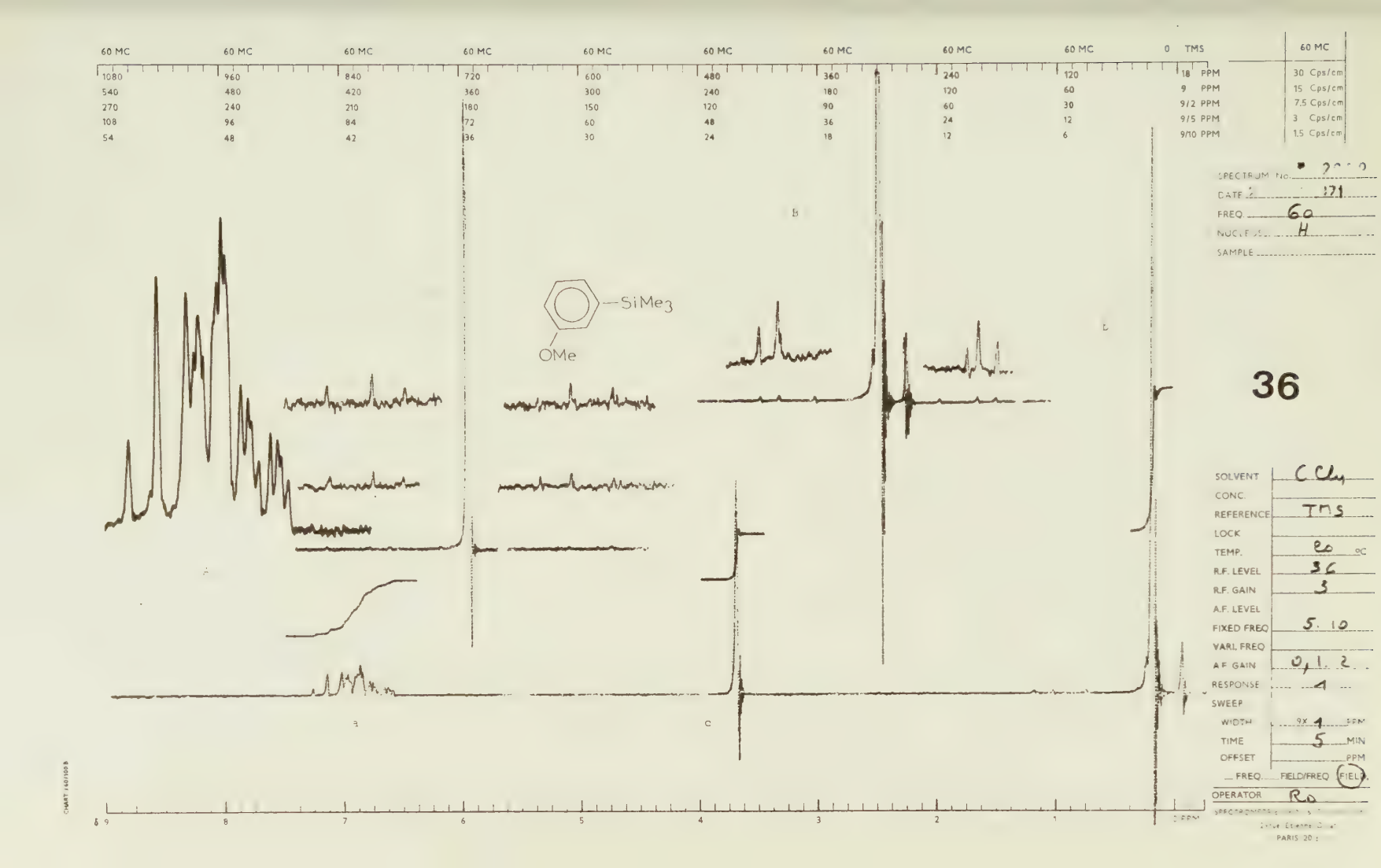


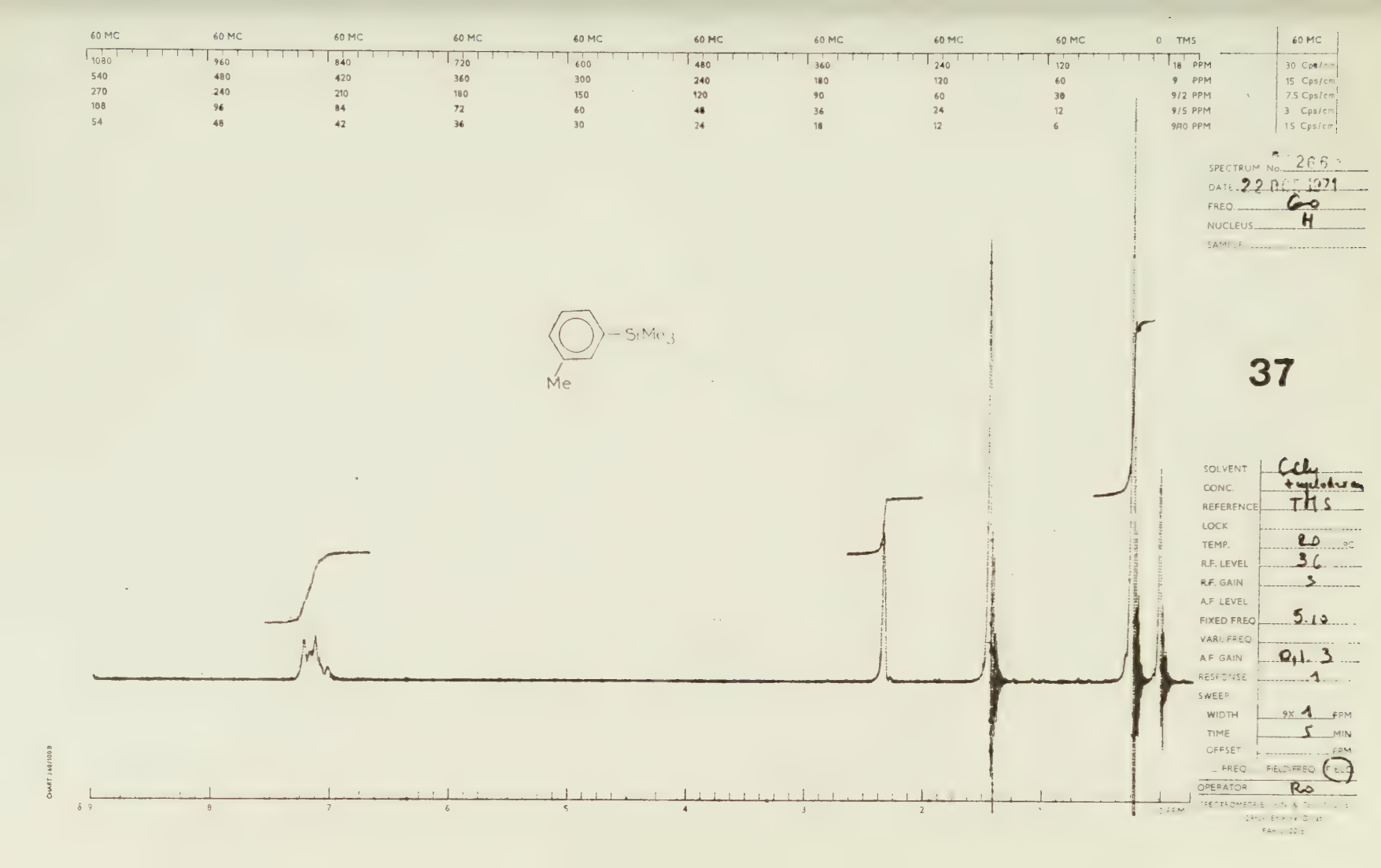
SPECTRUM No. 1792
DATE 10 JUIN 1970
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

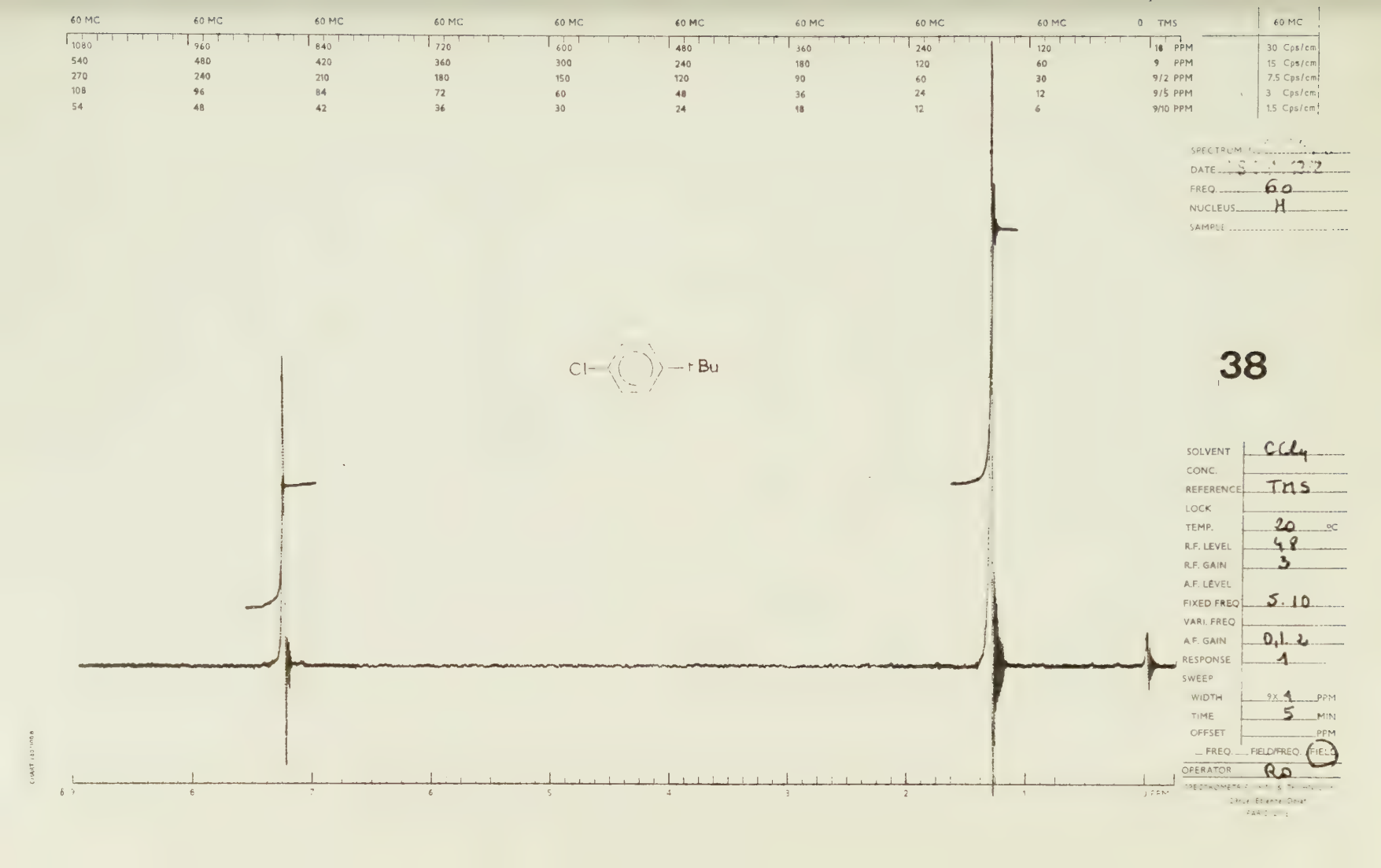
35

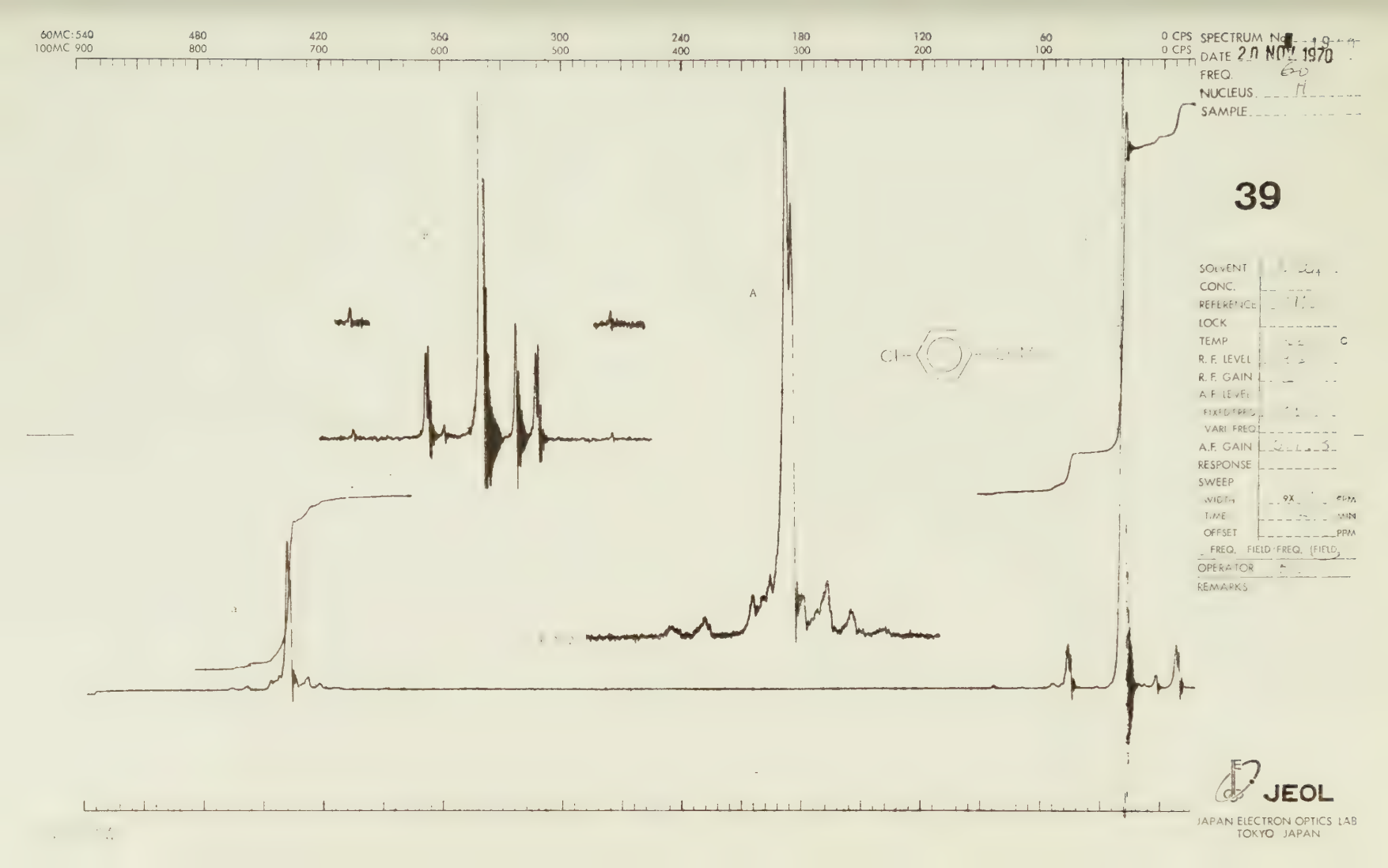
SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	TMS
LOCK	
TEMP.	20 °C
R. F. LEVEL	48
R. F. GAIN	3
A. F. LEVEL	
FIXED FREQ.	59
VARI FREQ.	
A. F. GAIN	0.6
RESPONSE	1
SWEEP	
WIDTH	1 PPM
TIME	5 MIN
OFFSET	PPM
FREQ. FIELD	FREQ. FIELD
OPERATOR	RO
REMARKS.	

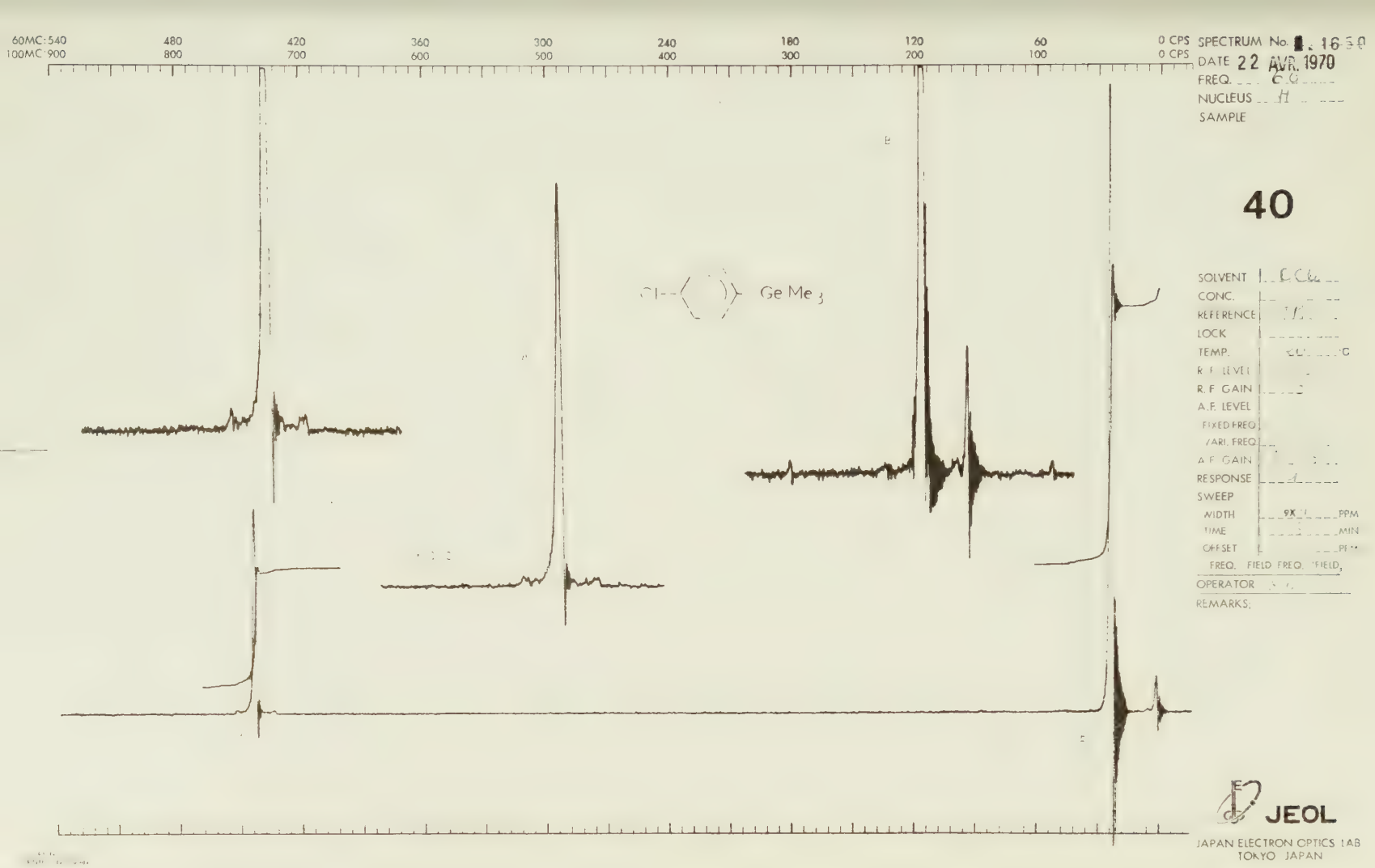
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN


60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
60 MC
0 TMS
1080
540
270
108
54
960
480
240
96
48
840
420
210
84
42
720
360
180
72
36
600
300
150
60
30
480
240
120
48
24
360
180
90
36
18
240
120
60
24
12
120
60
30
12
6
18 PPM
9 PPM
9/2 PPM
9/5 PPM
9/10 PPM
60 MC
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
SPECTRUM No.
DATE
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
SiMe3
OMe
36
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 60 °C
R.F. LEVEL 36
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.10
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0,1.2
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD/FREQ (FIELD)
OPERATOR R.D
δ 9
8
7
6
5
4
3
2
1
0 PPM


60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 0 TMS
1080 960 840 720 600 480 360 240 120 18 PPM
540 480 420 360 300 240 180 120 60 9 PPM
270 240 210 180 150 120 90 60 30 9/2 PPM
108 96 84 72 60 48 36 24 12 9/5 PPM
54 48 42 36 30 24 18 12 6 9/10 PPM
60 MC
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
SPECTRUM No. 266
DATE 22 DEC 1971
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
SiMe3
Me
37
SOLVENT CCl4 + cyclohexane
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R.F. LEVEL 36
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.10
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0.1. 3
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD/FREQ
OPERATOR RO
δ 9 8 7 6 5 4 3 2 PPM


60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 0 TMS 60 MC
1080 960 840 720 600 480 360 240 120 18 PPM 30 Cps/cm
540 480 420 360 300 240 180 120 60 9 PPM 15 Cps/cm
270 240 210 180 150 120 90 60 30 9/2 PPM 7.5 Cps/cm
108 96 84 72 60 48 36 24 12 9/5 PPM 3 Cps/cm
54 48 42 36 30 24 18 12 6 9/10 PPM 1.5 Cps/cm
SPECTRUM
DATE
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
Cl
tBu
38
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R.F. LEVEL 48
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.10
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0,1.2
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD/FREQ. FIELD
OPERATOR RO
6 7 6 5 4 3 2 1 0 PPM


60MC: 540
100MC 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
A
SPECTRUM No.
DATE 20 NOV 1970
FREQ.
NUCLEUS.
SAMPLE.
39
SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP
C
R. F. LEVEL
R. F. GAIN
A. F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI. FREQ.
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH
9X
PPM
TIME
MIN
OFFSET
PPM
FREQ.
FIELD
FREQ.
FIELD
OPERATOR
REMARKS
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN



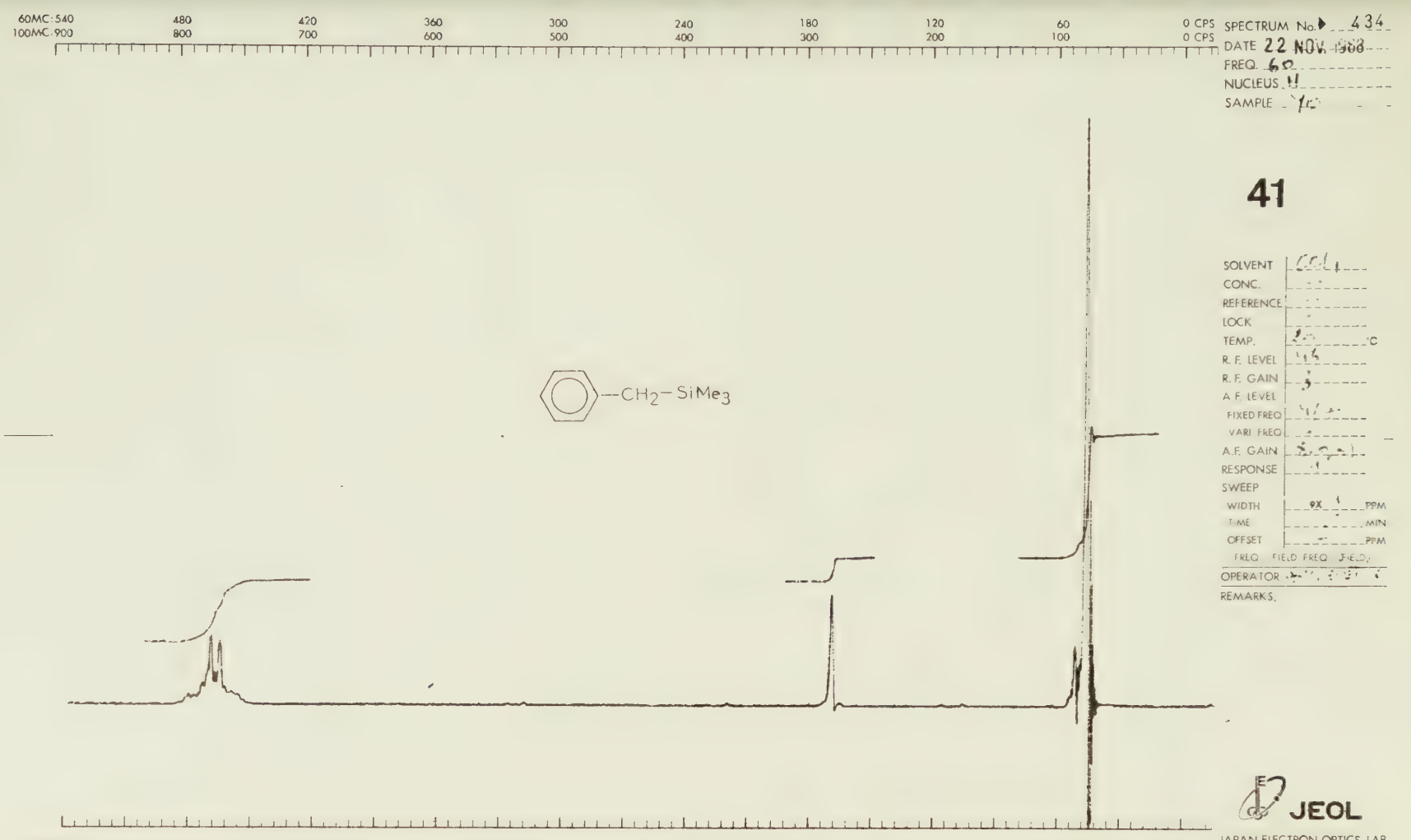
SPECTRUM No. 1630
DATE 22 AVR. 1970
FREQ.
NUCLEUS H
SAMPLE

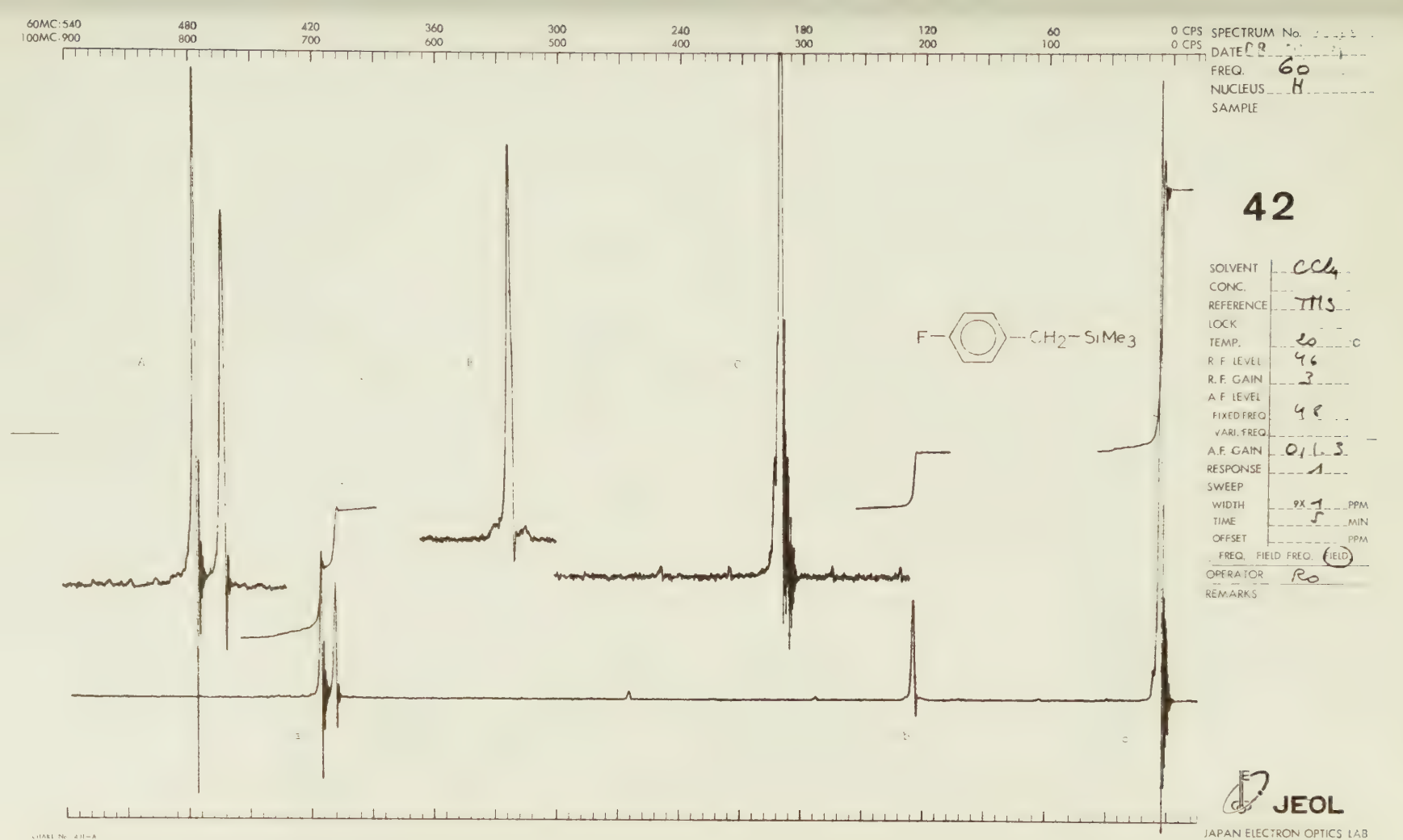
40

SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP.
R.F. LEVEL
R.F. GAIN
A.F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI. FREQ.
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH PPM
TIME MIN
OFFSET
FREQ. FIELD FREQ. FIELD

OPERATOR
REMARKS:

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN


60MC: 540
100MC: 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No. 434
DATE 22 NOV. 1968
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
41
SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP. °C
R. F. LEVEL
R. F. GAIN
A. F. LEVEL
FIXED FREQ
VARI. FREQ
A. F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH PPM
TIME MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ. FIELD
OPERATOR
REMARKS.
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB.
TOKYO JAPAN



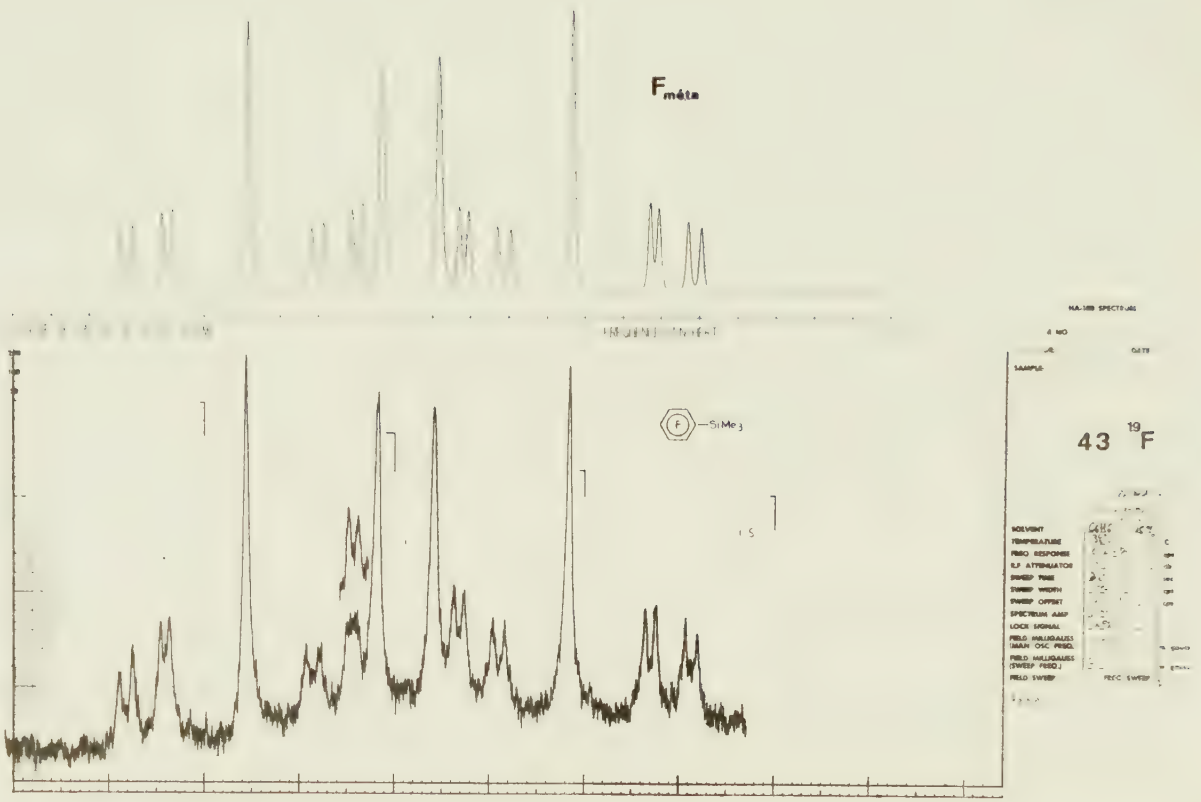
SPECTRUM No.
DATE
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

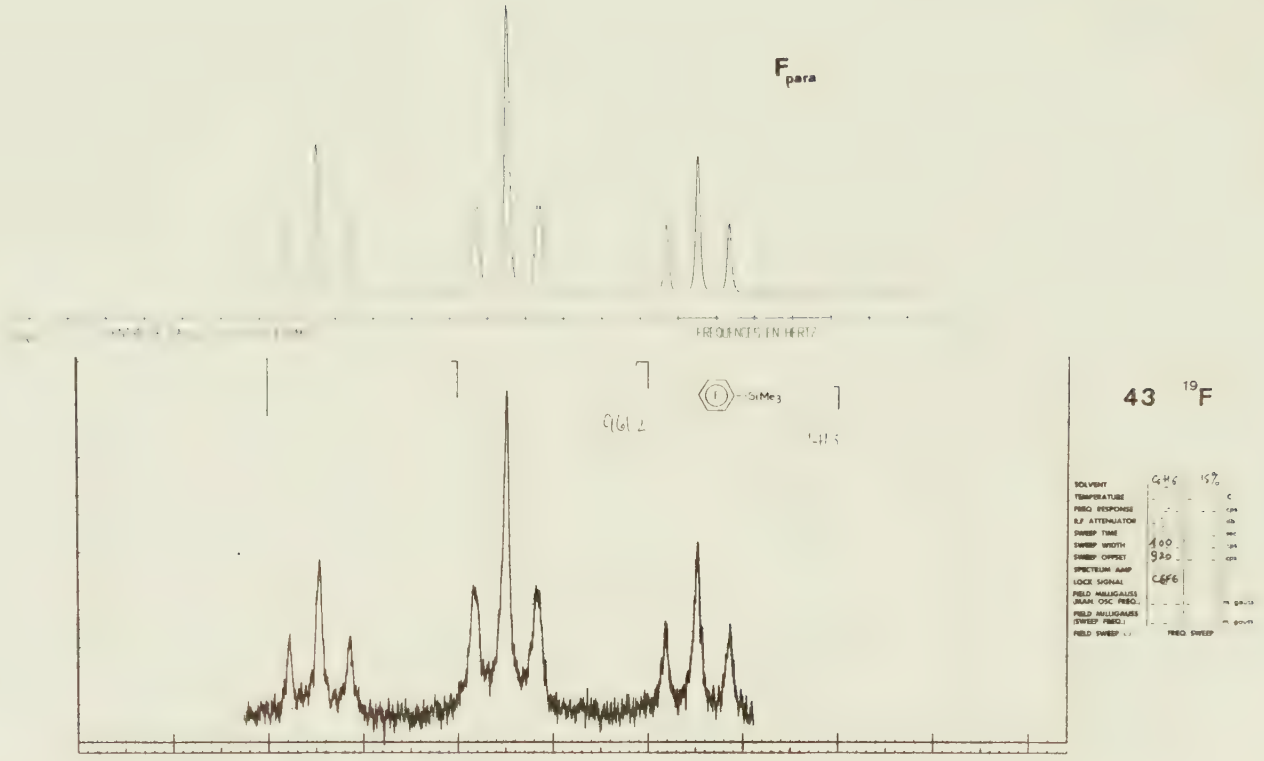
42

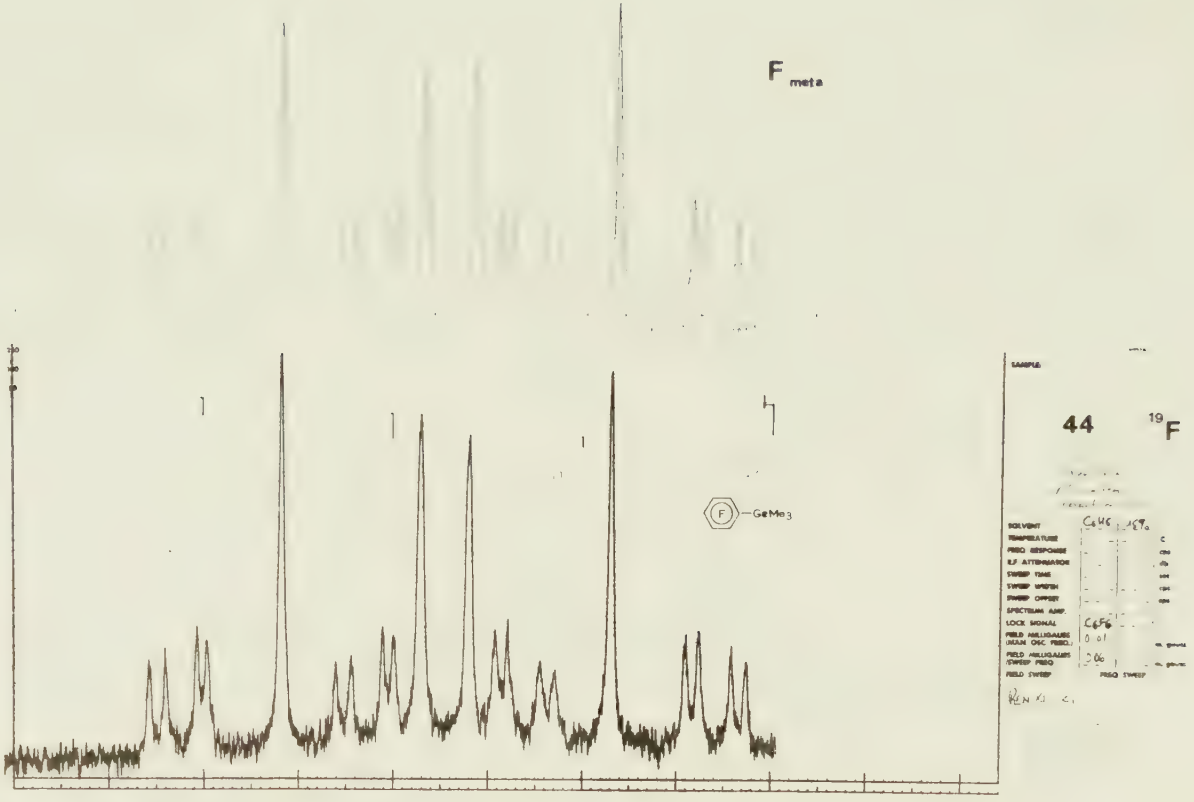
SOLVENT CCl_4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R.F. LEVEL 46
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ. 48
VARI. FREQ.
A.F. GAIN 0 1 2 3
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ. (FIELD)
OPERATOR RO
REMARKS

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

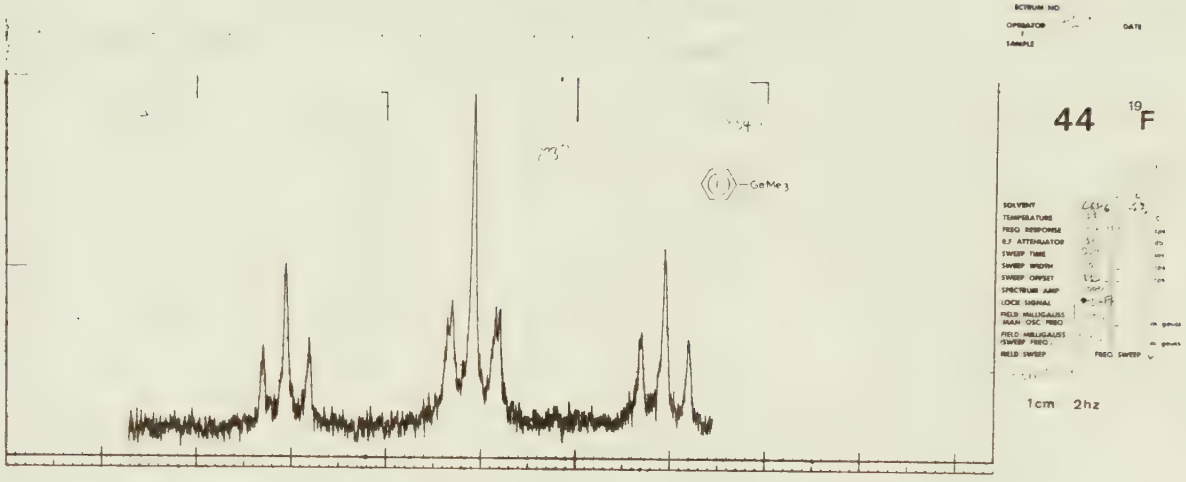
CHART No. 411-A
PRINTED IN JAPAN

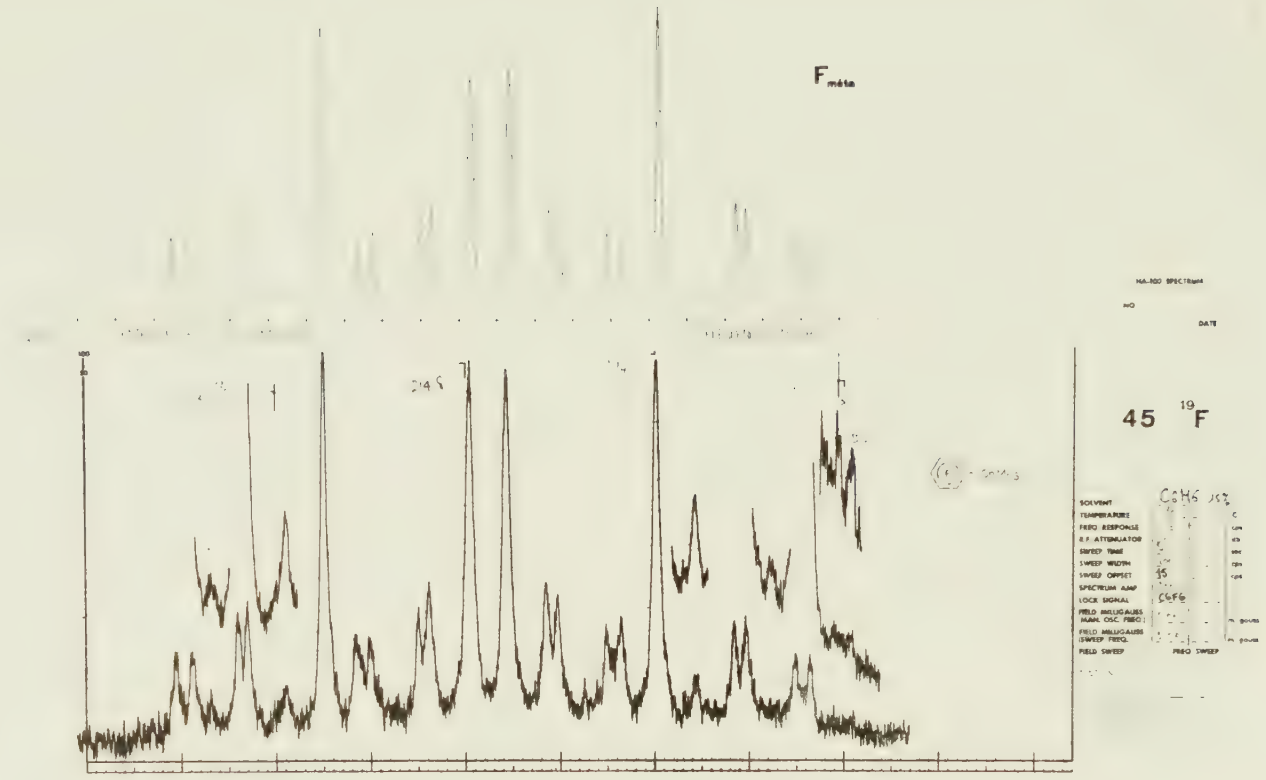

F méta
Si Me3
43 19F

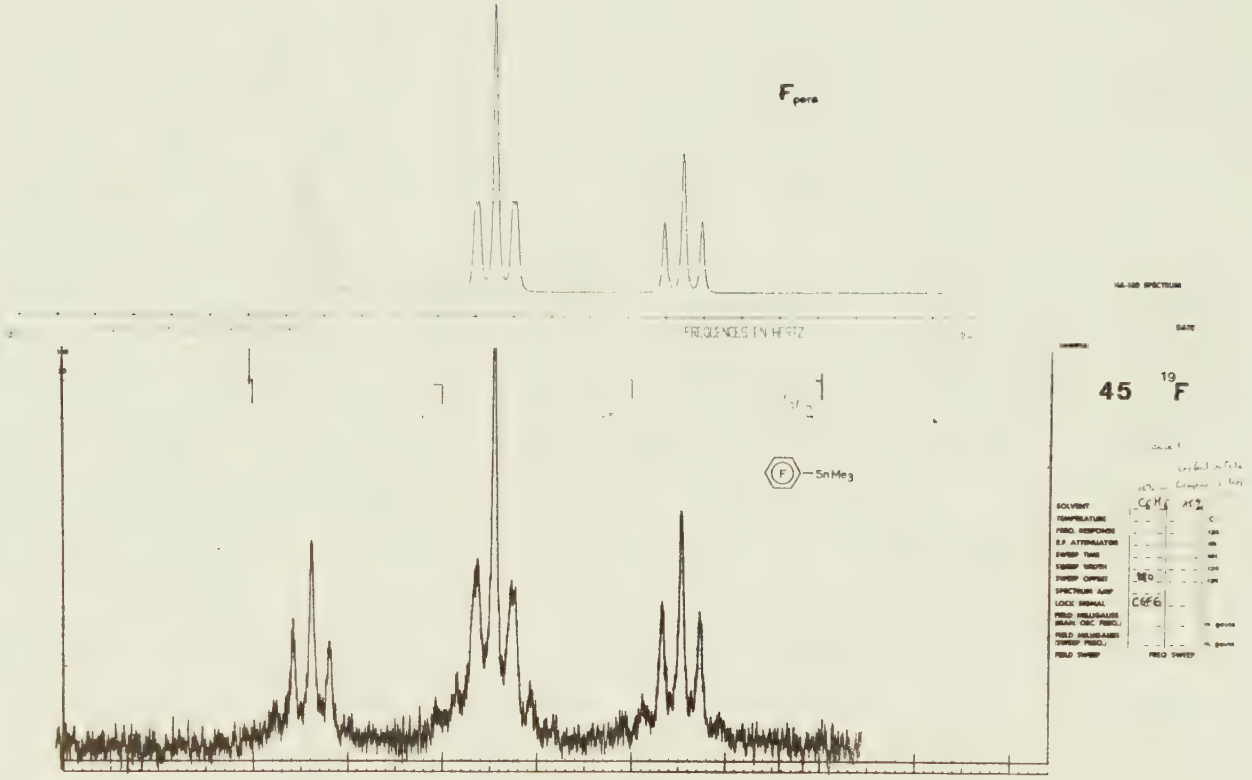

F para
FREQUENCIES IN HERTZ
SiMe3
43 19F
SOLVENT C6H6 15%
TEMPERATURE
FREQ. RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH 100
SWEEP OFFSET 920
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL C6F6
FIELD MILLIGAUSS (MAIN OSC. FREQ.)
FIELD MILLIGAUSS (SWEEP FREQ.)
FIELD SWEEP
FREQ. SWEEP

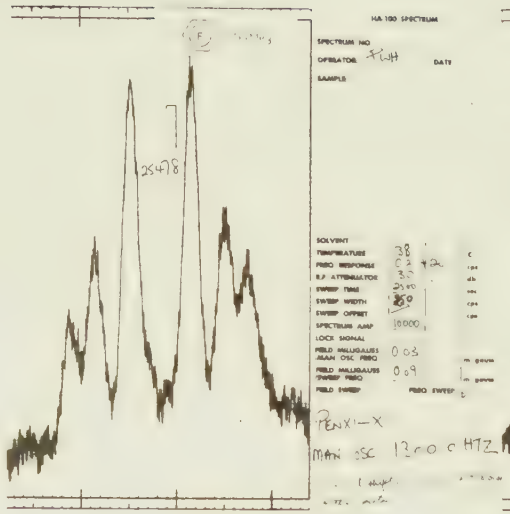

F meta
GeMe3
44
19F

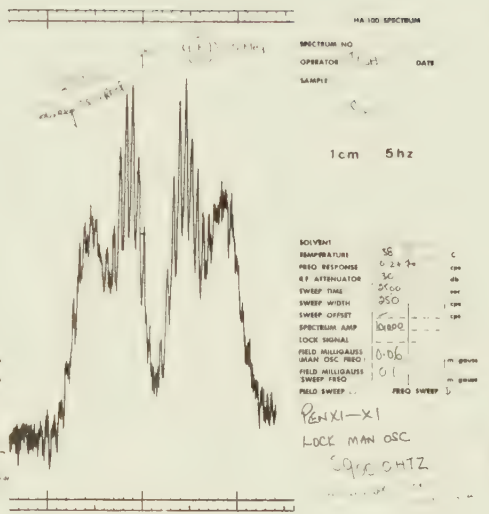
F_{para}

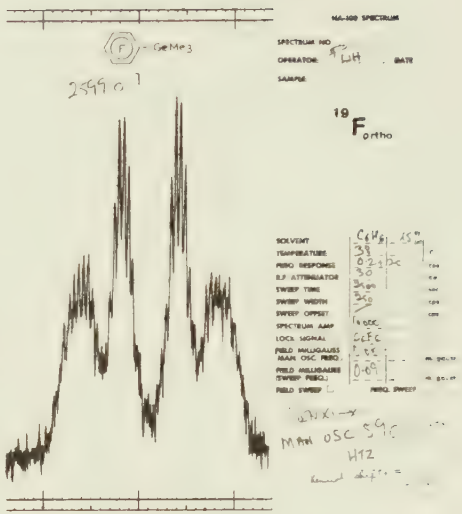

SPECTRUM NO
OPERATOR
DATE
SAMPLE
44 19F
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ RESPONSE
R.F ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS MAIN OSC FREQ
FIELD MILLIGAUSS SWEEP FREQ
FIELD SWEEP
FREQ SWEEP
1cm 2hz

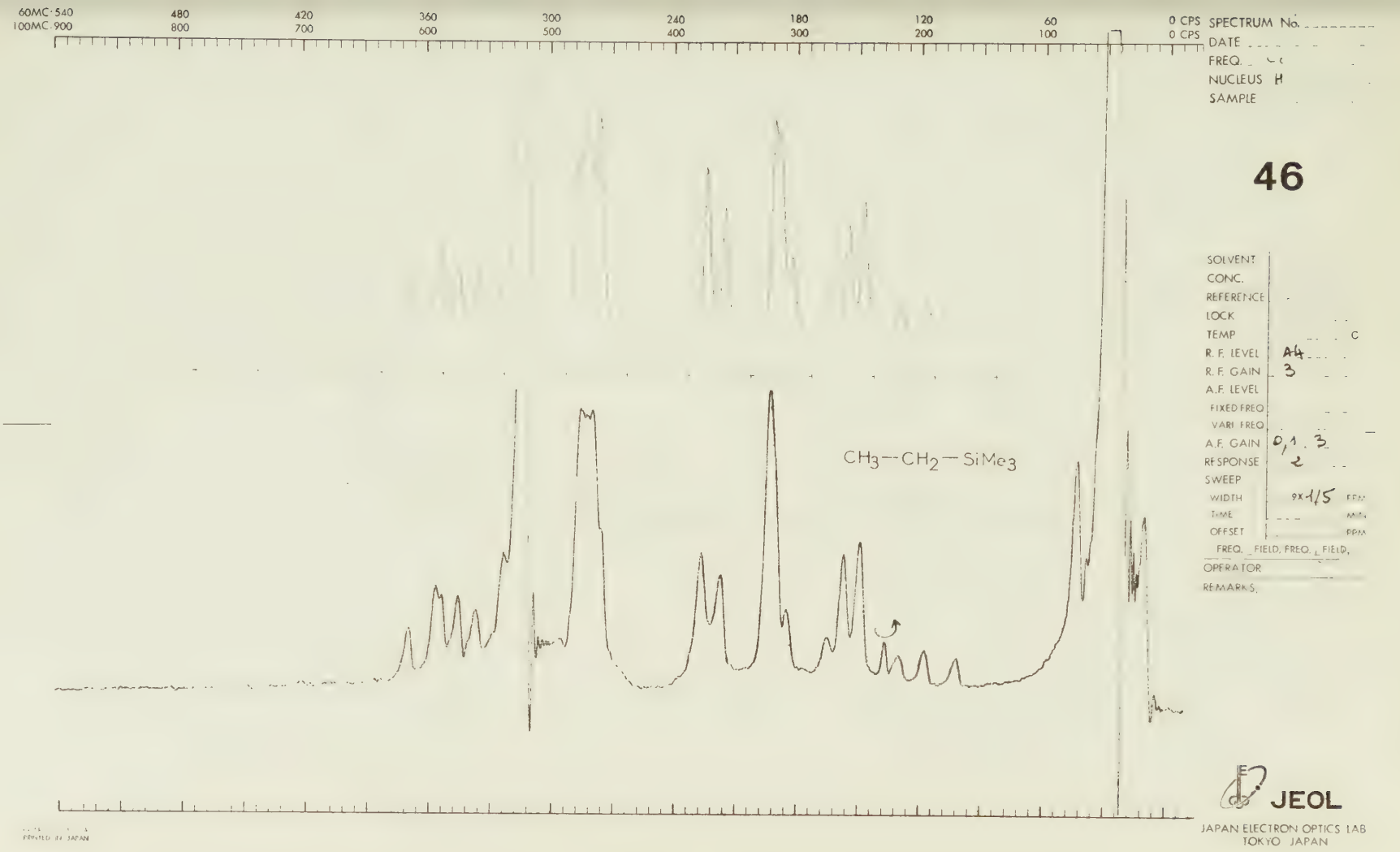

F méta
45 19F
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ. RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS (MAN. OSC. FREQ.)
FIELD MILLIGAUSS (SWEEP FREQ.)
FIELD SWEEP
FREQ SWEEP

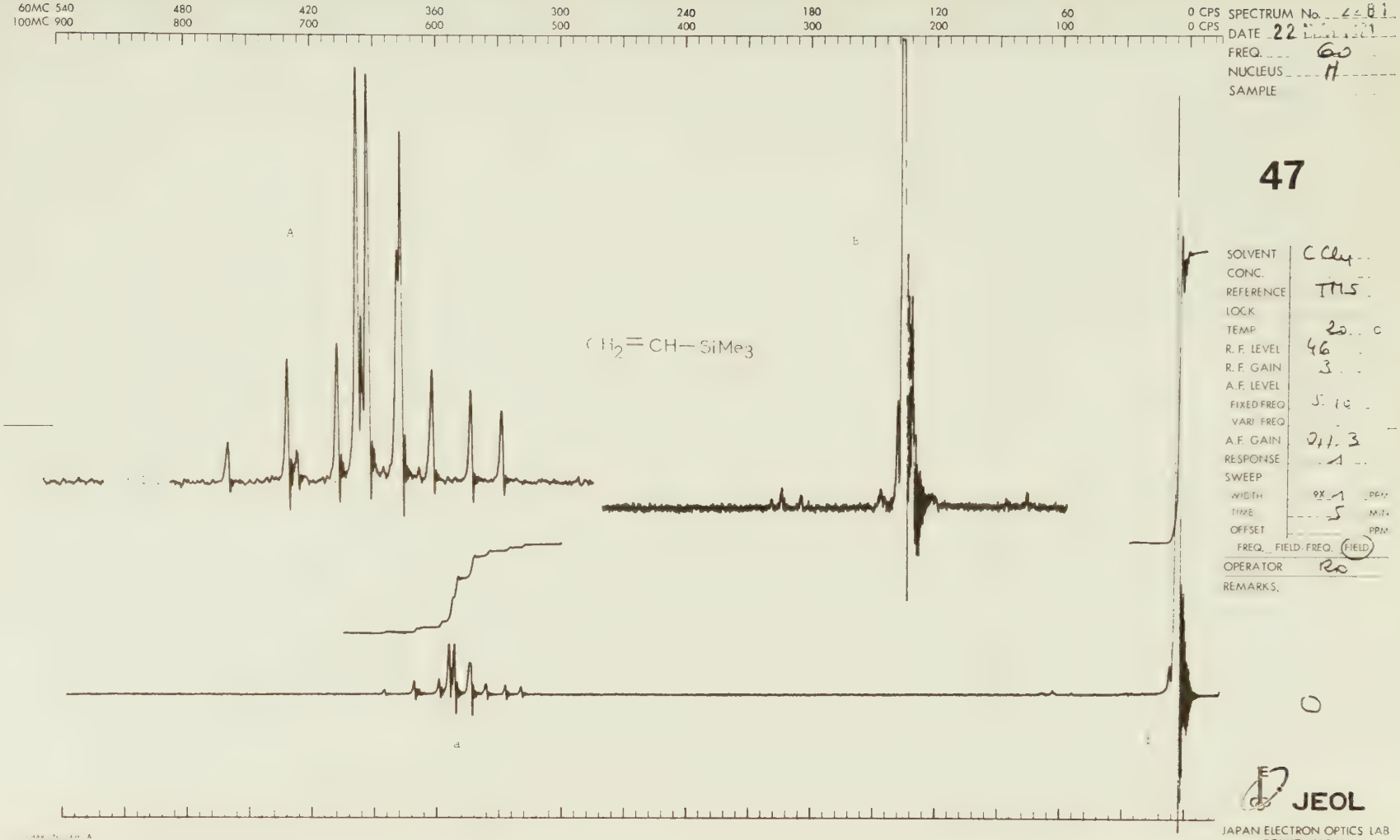

F_{para}
FREQUENCIES IN HERTZ
F
—SnMe3
45 ^{19}F
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ. RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS
MAIN OSC FREQ.
FIELD MILLIGAUSS
SWEEP FREQ.
FIELD SWEEP
FREQ SWEEP


HA-100 SPECTRUM
SPECTRUM NO.
OPERATOR
DATE
SAMPLE
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ. RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS MAIN OSC FREQ.
FIELD MILLIGAUSS SWEEP FREQ.
FIELD SWEEP
FREQ. SWEEP
PEN X1—X
MAIN OSC 12000 HTZ


HA-100 SPECTRUM
SPECTRUM NO.
OPERATOR
DATE
SAMPLE
1cm 5hz
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ. RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS MAIN OSC FREQ.
FIELD MILLIGAUSS SWEEP FREQ.
FIELD SWEEP
FREQ. SWEEP
PEN X1—X1
LOCK MAN OSC
MAN OSC HTZ


HA-100 SPECTRUM
SPECTRUM NO.
OPERATOR
DATE
SAMPLE
19F ortho
SOLVENT
TEMPERATURE
FREQ. RESPONSE
R.F. ATTENUATOR
SWEEP TIME
SWEEP WIDTH
SWEEP OFFSET
SPECTRUM AMP
LOCK SIGNAL
FIELD MILLIGAUSS MAIN OSC. FREQ.
FIELD MILLIGAUSS SWEEP FREQ.
FIELD SWEEP
FREQ. SWEEP
MAIN OSC
HTZ


60MC 540
100MC 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No.
DATE
FREQ.
NUCLEUS H
SAMPLE
46
SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP
C
R. F. LEVEL A4
R. F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ.
VARI. FREQ.
A.F. GAIN 0.1.3
RESPONSE 2
SWEEP
WIDTH 9x1/5 PPM
TIME MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD. FREQ. FIELD.
OPERATOR
REMARKS.
CH3—CH2—SiMe3
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

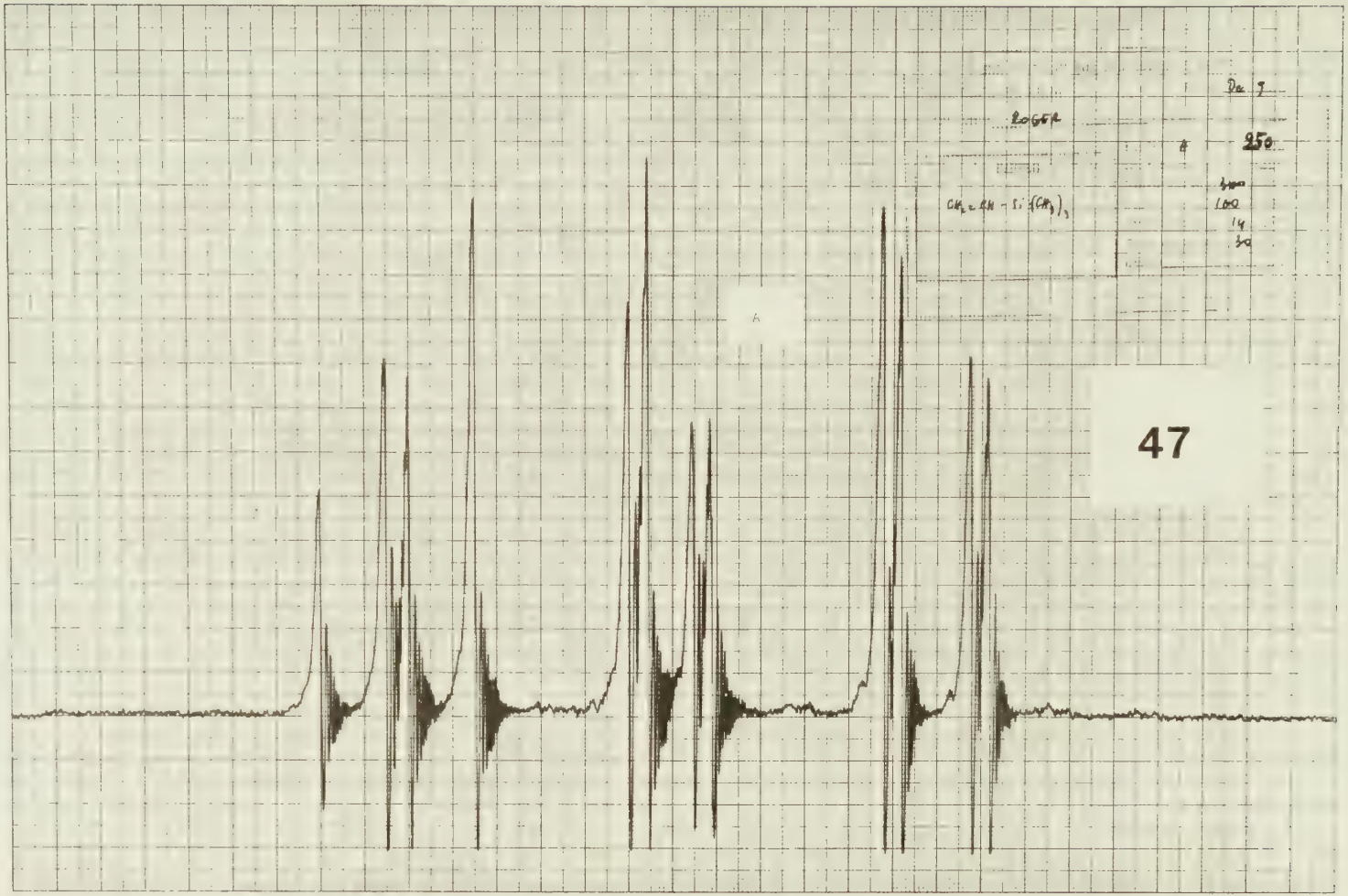


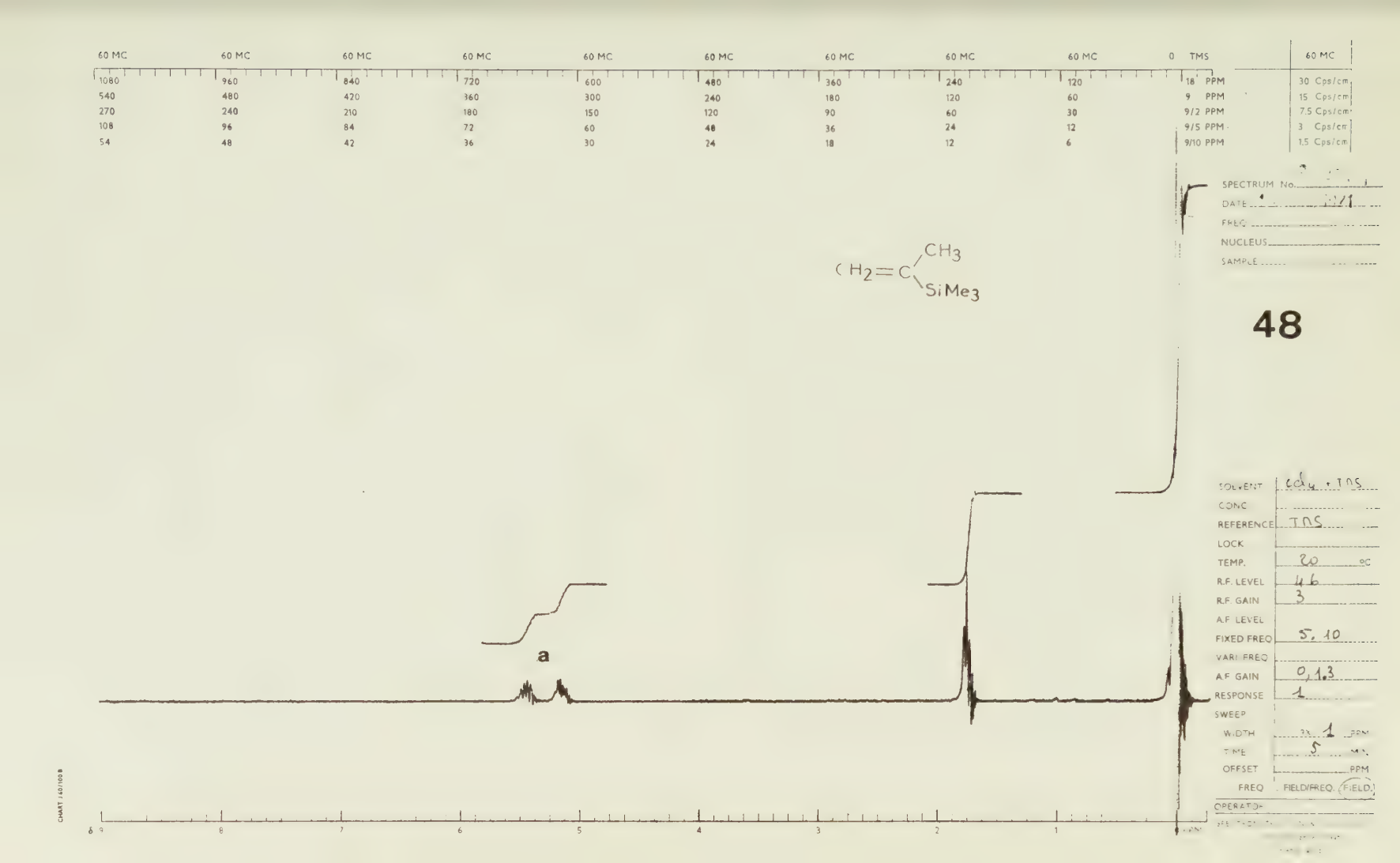
SPECTRUM No. 2-81
DATE 22
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

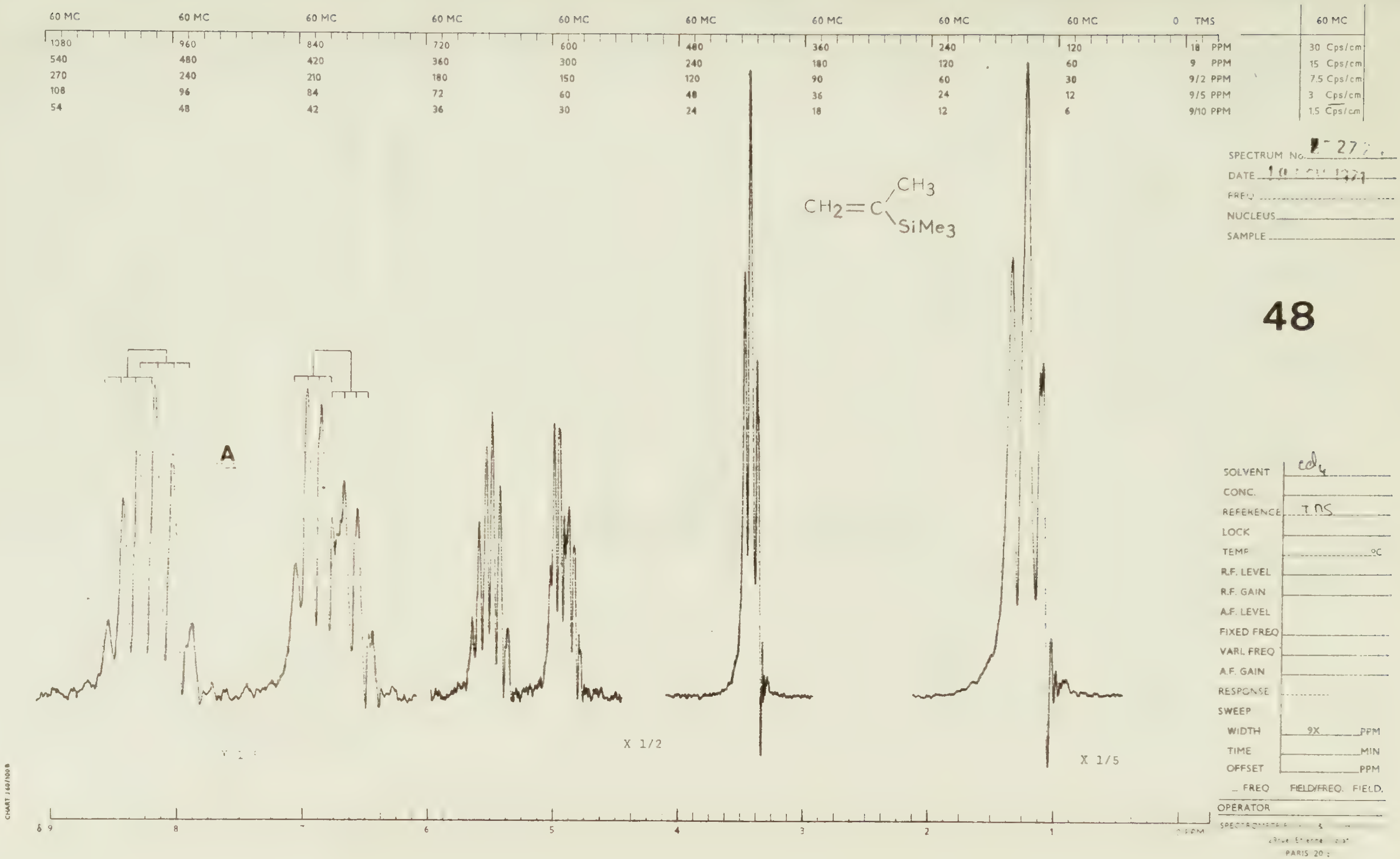
47

SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	TMS
LOCK	
TEMP	20 C
R.F. LEVEL	46
R.F. GAIN	3
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ	5.10
VARI FREQ	
A.F. GAIN	21.3
RESPONSE	.1
SWEEP	
WIDTH	9X.1 PPM
TIME	5 MIN
OFFSET	PPM
FREQ. FIELD	FREQ. (FIELD)
OPERATOR	RO
REMARKS.	

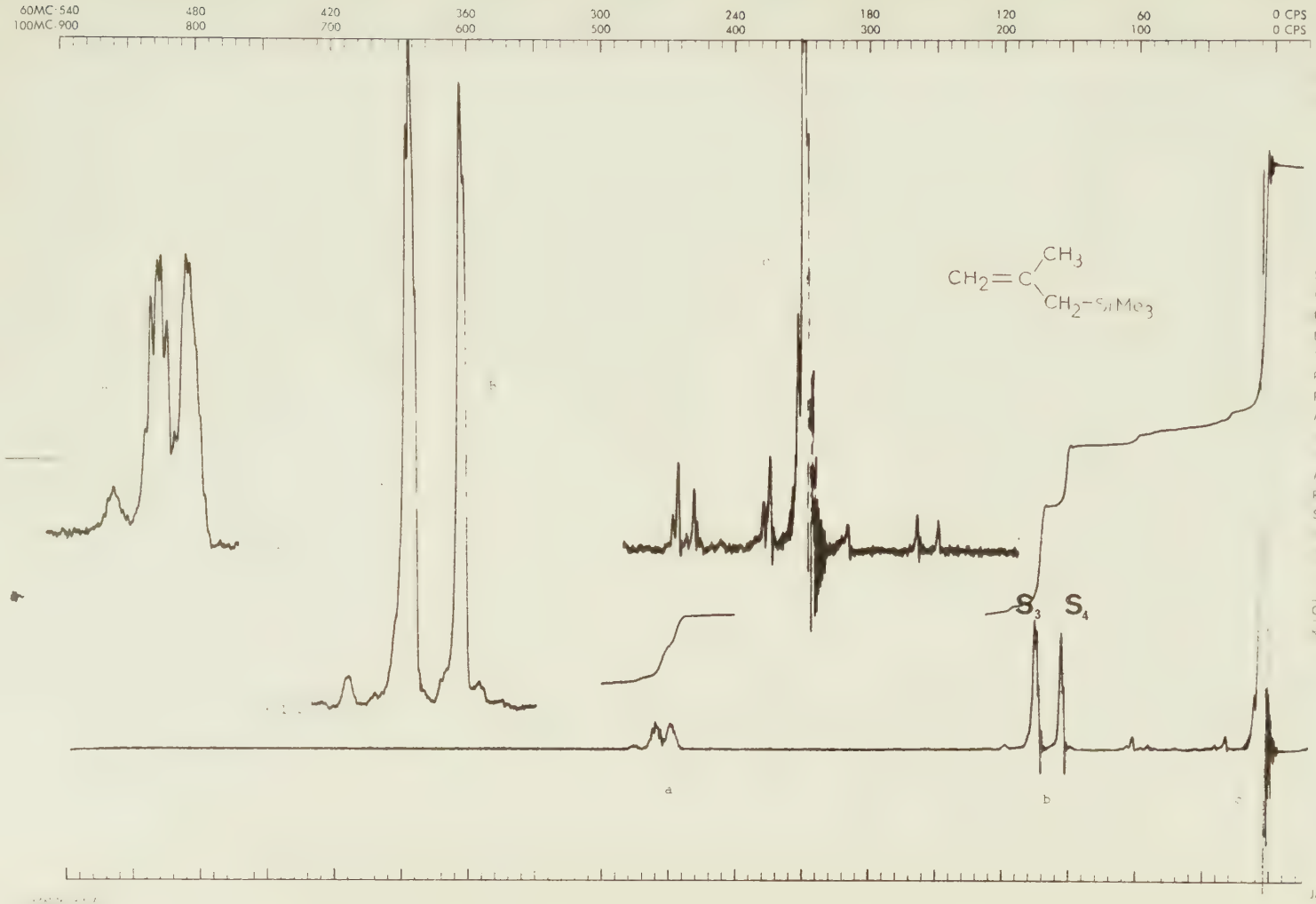
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN


47


60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 60 MC 0 TMS
1080 960 840 720 600 480 360 240 120 18 PPM
540 480 420 360 300 240 180 120 60 9 PPM
270 240 210 180 150 120 90 60 30 9/2 PPM
108 96 84 72 60 48 36 24 12 9/5 PPM
54 48 42 36 30 24 18 12 6 9/10 PPM
60 MC
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
SPECTRUM No.
DATE
FREQ
NUCLEUS
SAMPLE
(H2=C CH3 SiMe3
48
a
SOLVENT CCl4 + TMS
CONC
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 oC
R.F. LEVEL 4.6
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.10
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0,1.3
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ FIELD/FREQ. (FIELD)
OPERATOR
δ 9 8 7 6 5 4 3 2 1 PPM


CH2=C(CH3)SiMe3
A
X 1/2
X 1/5
SPECTRUM No.
DATE
FREQ
NUCLEUS
SAMPLE
SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP
R.F. LEVEL
R.F. GAIN
A.F. LEVEL
FIXED FREQ
VARI. FREQ
A.F. GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH
TIME
OFFSET
FREQ FIELD/FREQ. FIELD.
OPERATOR
CHART J60/100B

48



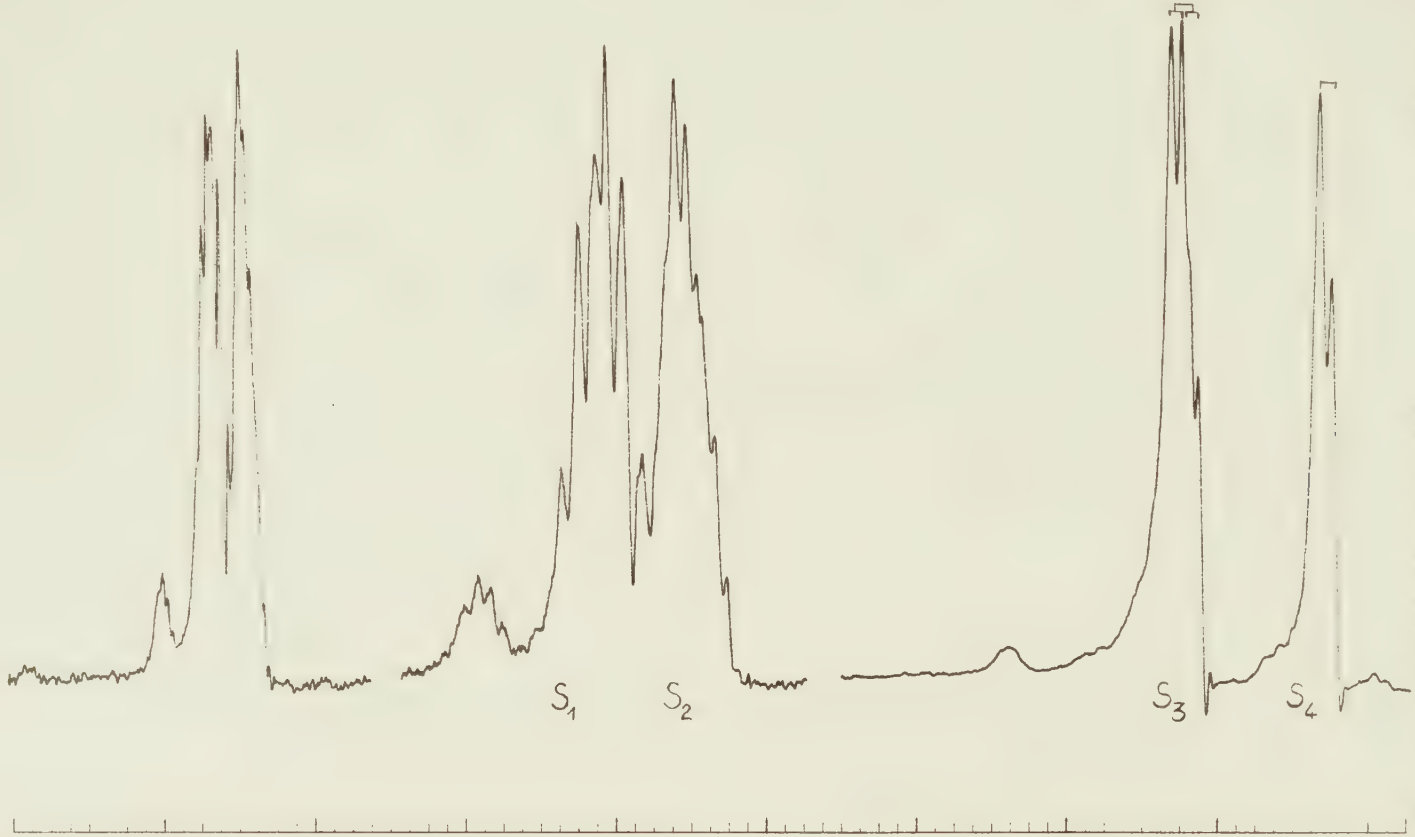
SPECTRUM No. 23[illegible]
DATE 29 [illegible] 1971
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

49

SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 60 °C
R.F. LEVEL 36
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ. 58
VAR. FREQ.
A.F. GAIN 0.1..2
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 25 1 PPM
TIME
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ (FIELD)
OPERATOR RO
REMARKS

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

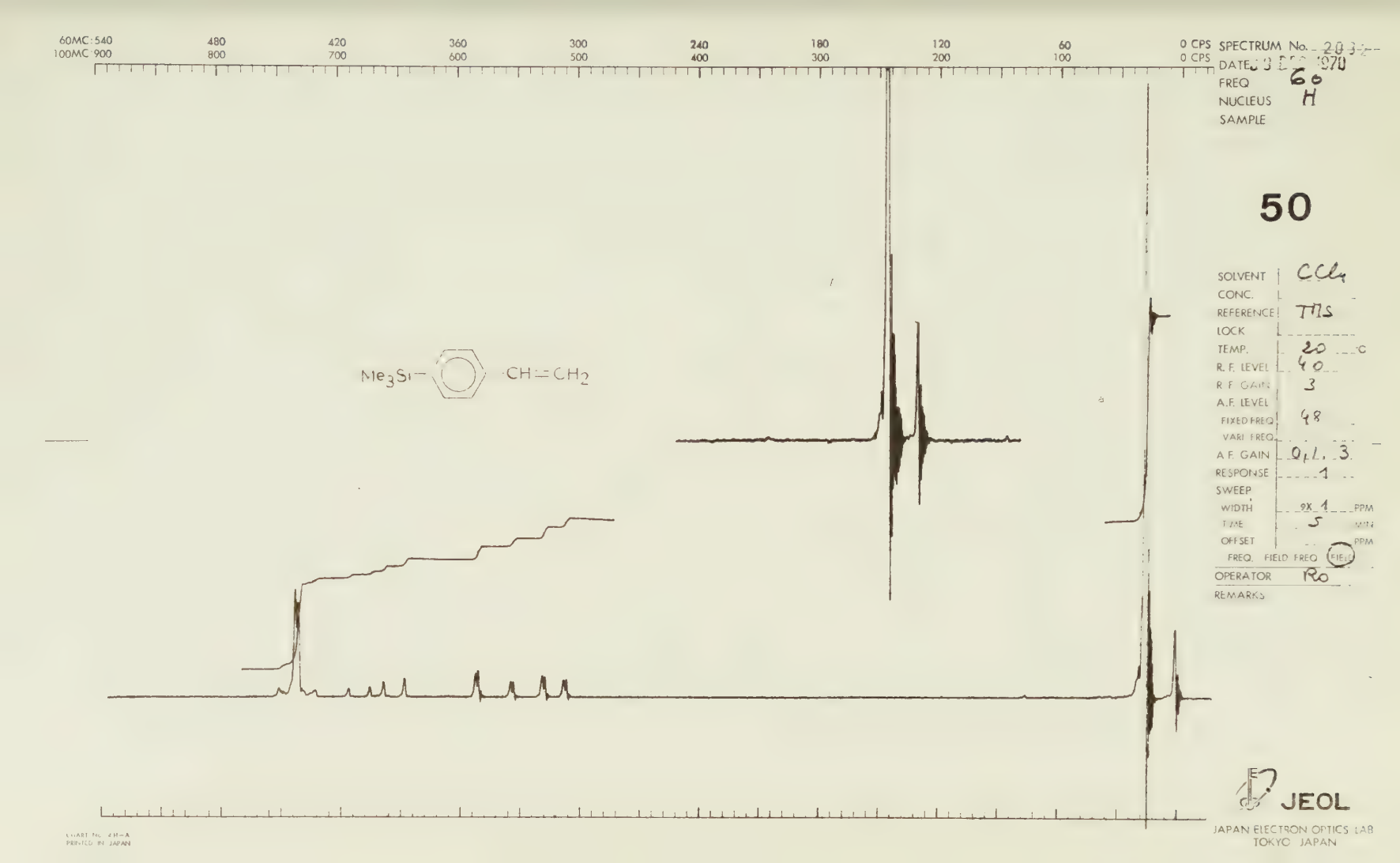
60 MC	60 MC	60 MC	60 MC	60 MC	60 MC	60 MC	60 MC	60 MC	TMS	60 MC
1080	960	840	720	600	480	360	240	120	18 PPM	30 Cps/cm
540	480	420	360	300	240	180	120	60	9 PPM	15 Cps/cm
270	240	210	180	150	120	90	60	30	9/2 PPM	7.5 Cps/cm
108	96	84	72	60	48	36	24	12	9/5 PPM	3 Cps/cm
54	48	42	36	30	24	18	12	6	9/10 PPM	1.5 Cps/cm

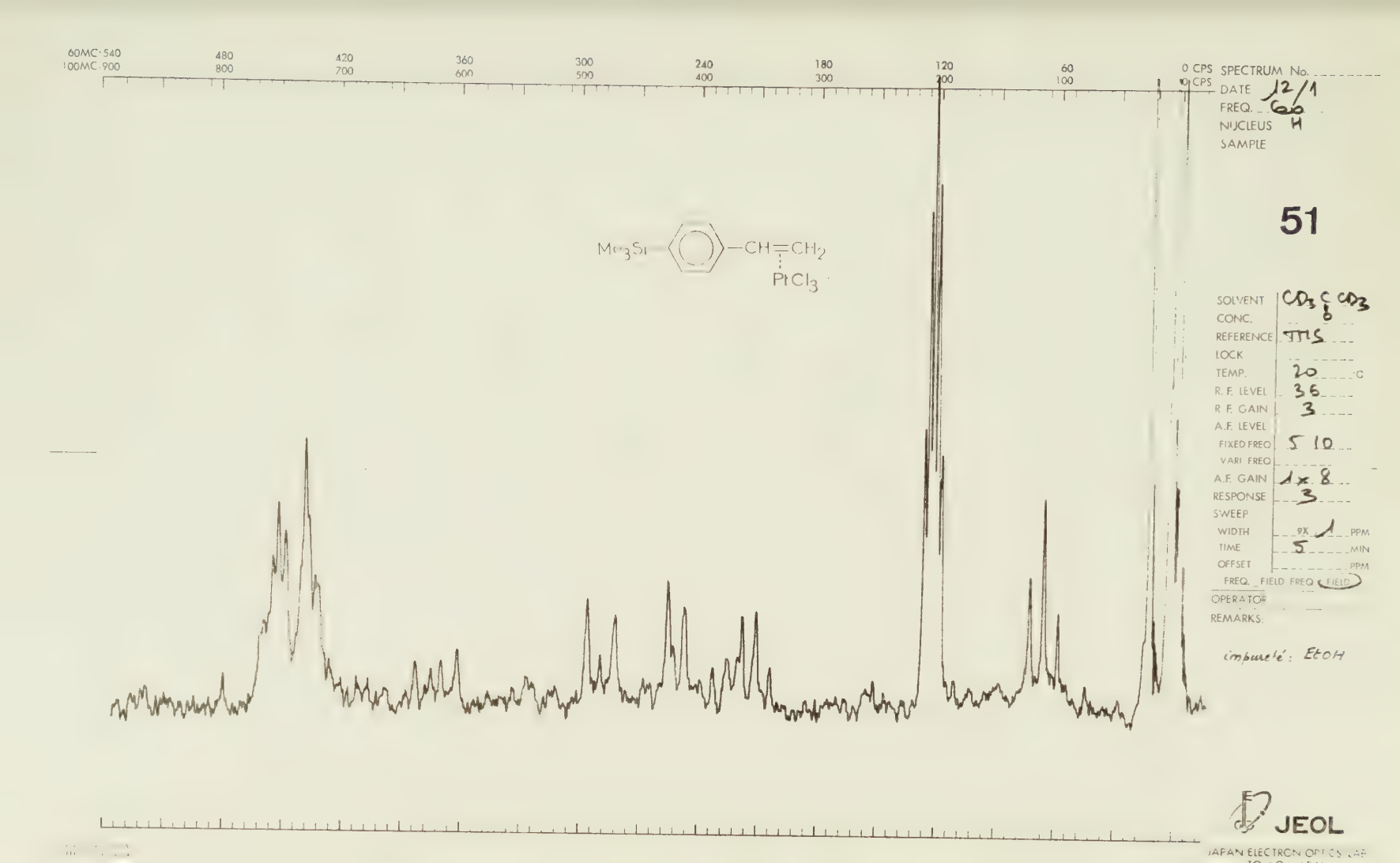


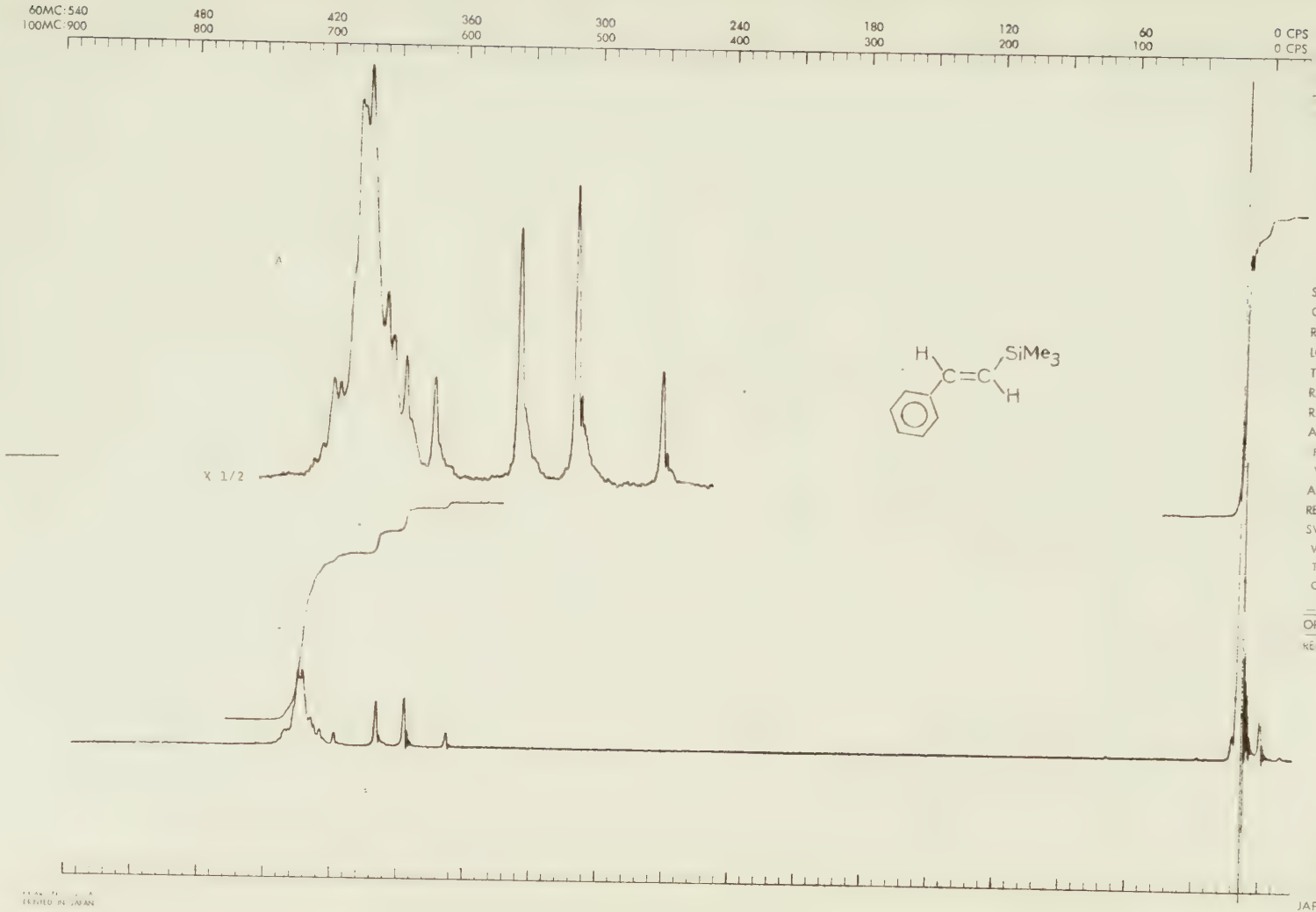
SPECTRUM No.
DATE
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

49

SOLVENT CCl_4
CONC
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R.F. LEVEL 40
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.10
VARI. FREQ
A.F. GAIN 1.2
RESPONSE 2
SWEEP
WIDTH 9X1/2 1/5
TIME 2,5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD/FREQ FIELD.
OPERATOR
SPECTROMETRIE-SPIN & TECHNIQUE
PARIS 20e


60MC 540
100MC 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No. 203
DATE 3 [illegible] 1970
FREQ 60
NUCLEUS H
SAMPLE
50
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R.F. LEVEL 40
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 48
VARI FREQ
A.F. GAIN 0.1, 3.
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ. FIELD
OPERATOR Ro
REMARKS
Me3Si
CH=CH2
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN
CHART No. 4H-A
PRINTED IN JAPAN


60MC 540
100MC 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No.
DATE 12/1
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
51
Me3Si
CH=CH2
PtCl3
SOLVENT CD3 C CD3
O
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 C
R. F. LEVEL 36
R. F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5 10
VARI FREQ
A.F. GAIN 1 x 8
RESPONSE 3
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ FIELD
OPERATOR
REMARKS:
impureté: EtOH
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB



SPECTRUM No. 1427
DATE 21 JAN. 1970
FREQ. 60
NUCLEUS H1
SAMPLE

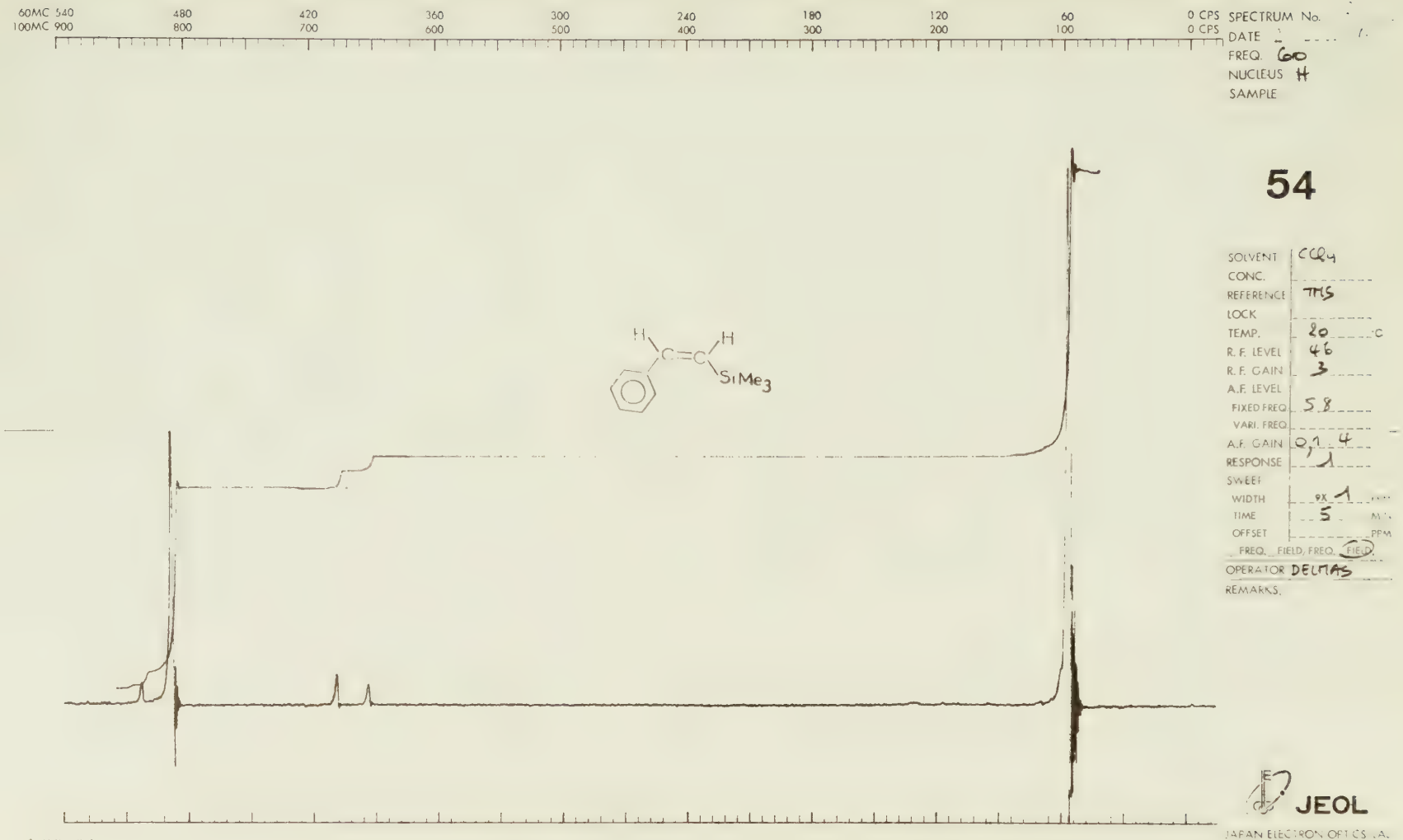
53

SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	TMS
LOCK	
TEMP.	20 °C
R. F. LEVEL	36
R. F. GAIN	5
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ.	5.10
VARI. FREQ.	
A.F. GAIN	0,1.3
RESPONSE	1
SWEEP	
WIDTH	9X1 PPM
TIME	5 MIN
OFFSET	PPM
FREQ. FIELD. FREQ.	(FIELD)
OPERATOR	RO

REMARKS.

JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

PRINTED IN JAPAN



SPECTRUM No.
DATE
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE

54

SOLVENT	CCl_4
CONC.	
REFERENCE	TMS
LOCK	
TEMP.	20 °C
R.F. LEVEL	46
R.F. GAIN	3
A.F. LEVEL	
FIXED FREQ.	5.8
VARI. FREQ.	
A.F. GAIN	0.1 4
RESPONSE	1
SWEEP	
WIDTH	1 PPM
TIME	5 MIN.
OFFSET	PPM

FREQ. FIELD, FREQ. FIELD

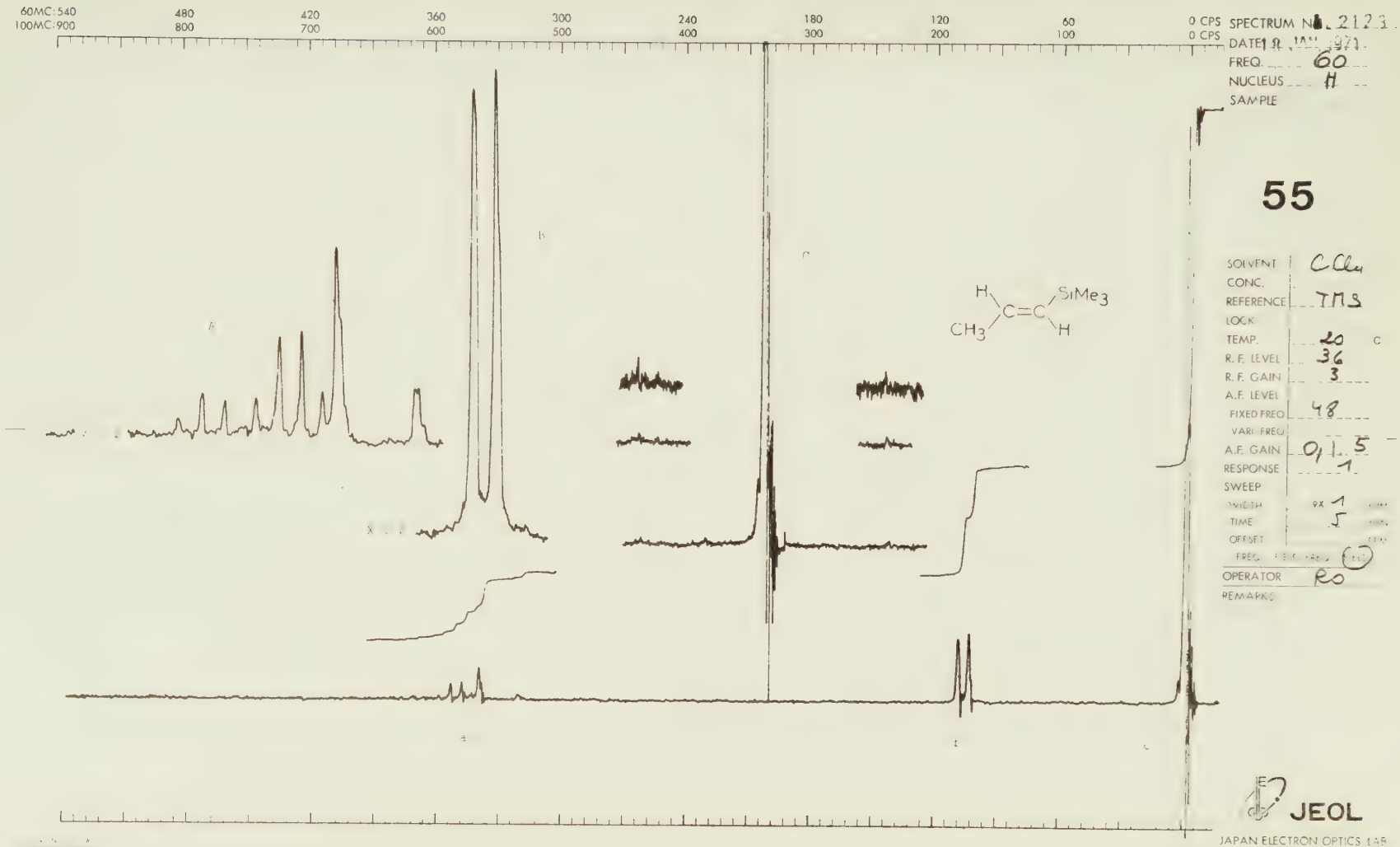
OPERATOR DELMAS

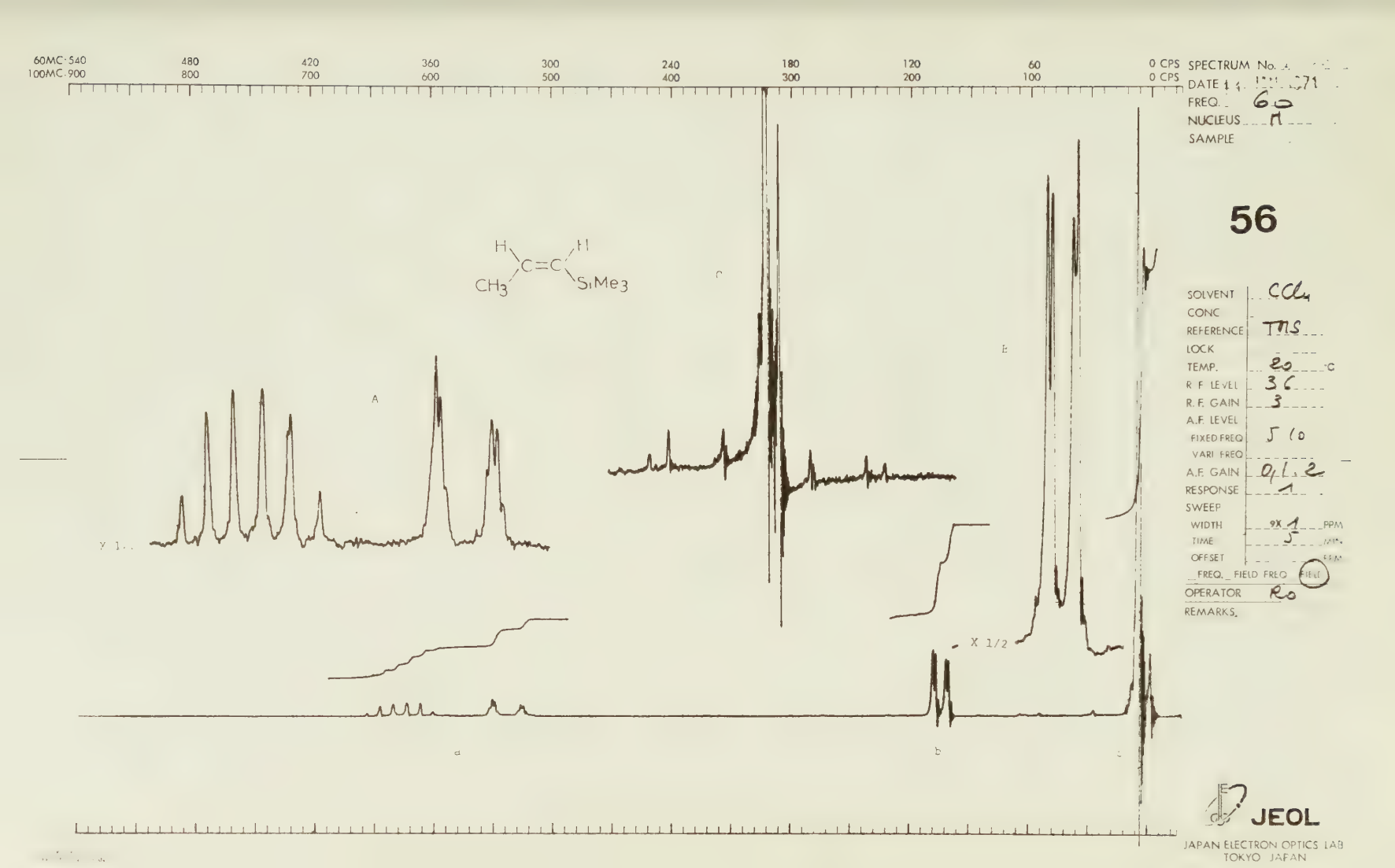
REMARKS.

JEOL

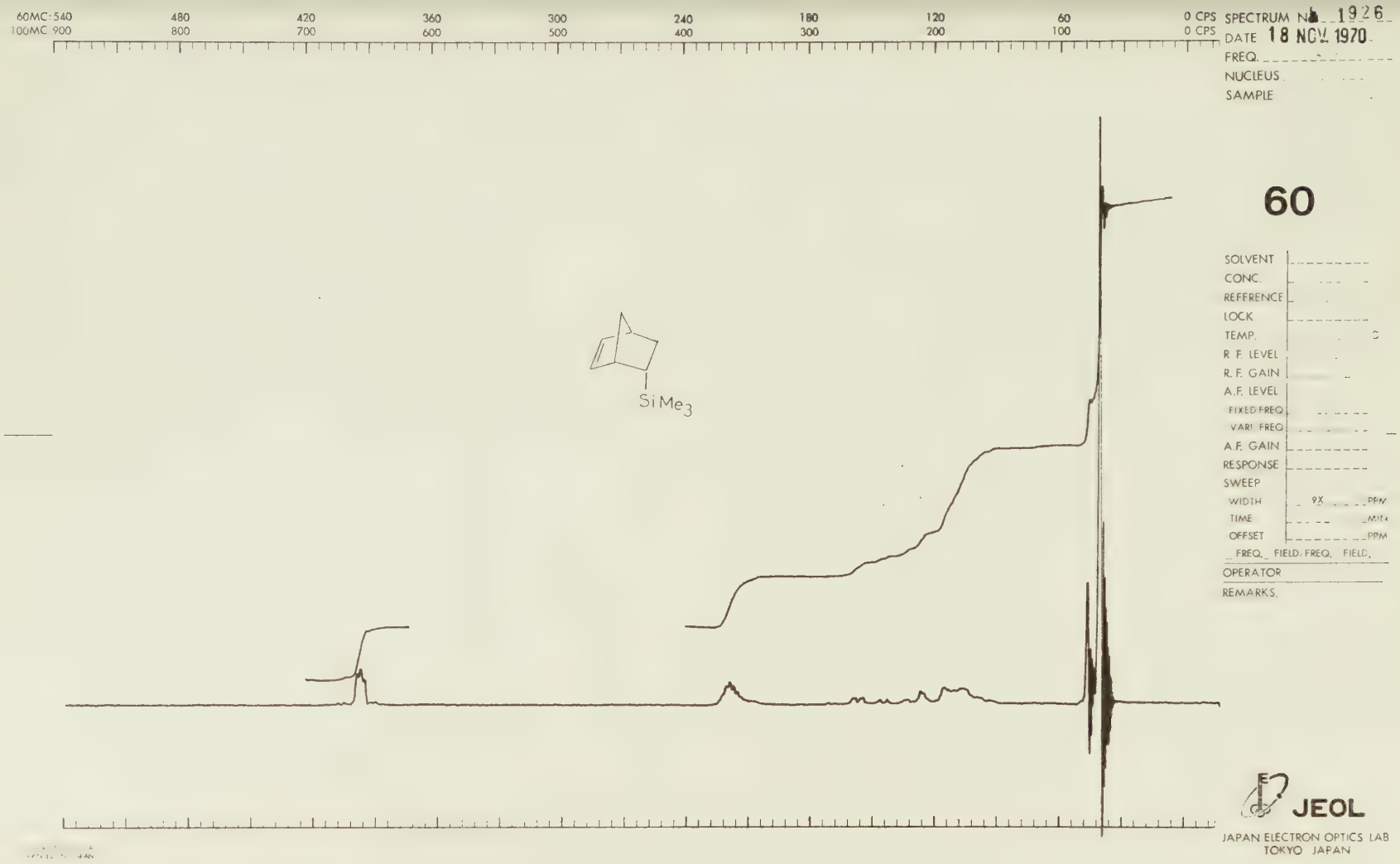
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB. CO.
TOKYO JAPAN

CHART No. 41H-A
PRINTED IN JAPAN


60MC:540
100MC:900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM NO. 2123
DATE 18 JAN 1971
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
55
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 C
R.F. LEVEL 36
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 48
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0 1 5
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 1
TIME 5
OFFSET
FREQ
OPERATOR RO
REMARKS
H
C=C
SiMe3
CH3
H
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN


60MC 540
100MC 900
480
800
420
700
360
600
300
500
240
400
180
300
120
200
60
100
0 CPS
0 CPS
SPECTRUM No.
DATE
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
56
SOLVENT CCl4
CONC
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP. 20 °C
R.F. LEVEL 36
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 510
VARI FREQ
A.F. GAIN 0.1.2
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 9X 1 PPM
TIME 5 MIN
OFFSET PPM
FREQ. FIELD FREQ FIELD
OPERATOR RO
REMARKS.
H
C=C
H
CH3
SiMe3
A
B
X 1/2
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

60 MC
1080
540
270
108
54
960
480
240
96
48
840
420
210
84
42
720
360
180
72
36
600
300
150
60
30
480
240
120
48
24
120
60
30
12
6
TMS
18 PPM
9 PPM
9/2 PPM
9/5 PPM
9/10 PPM
30 Cps/cm
15 Cps/cm
7.5 Cps/cm
3 Cps/cm
1.5 Cps/cm
SiMe3
SiMe3
SPECTRUM No
DATE
FREQ. 60
NUCLEUS H
SAMPLE
57
SOLVENT CCl4
CONC.
REFERENCE TMS
LOCK
TEMP 20
R.F. LEVEL 98
R.F. GAIN 3
A.F. LEVEL
FIXED FREQ 5.8
VARI. FREQ
A.F. GAIN 0.1 8
RESPONSE 1
SWEEP
WIDTH 1
TIME 5 MIN
OFFSET
FREQ FIXED VARI
OPERATION RO



SPECTRUM No. 1926

DATE 18 NOV. 1970

FREQ.

NUCLEUS

SAMPLE

60

SOLVENT

CONC.

REFFRENCE

LOCK

TEMP. °C

R.F. LEVEL

R.F. GAIN

A.F. LEVEL

FIXED FREQ.

VARI. FREQ.

A.F. GAIN

RESPONSE

SWEEP

WIDTH 9X PPM

TIME MIN.

OFFSET PPM

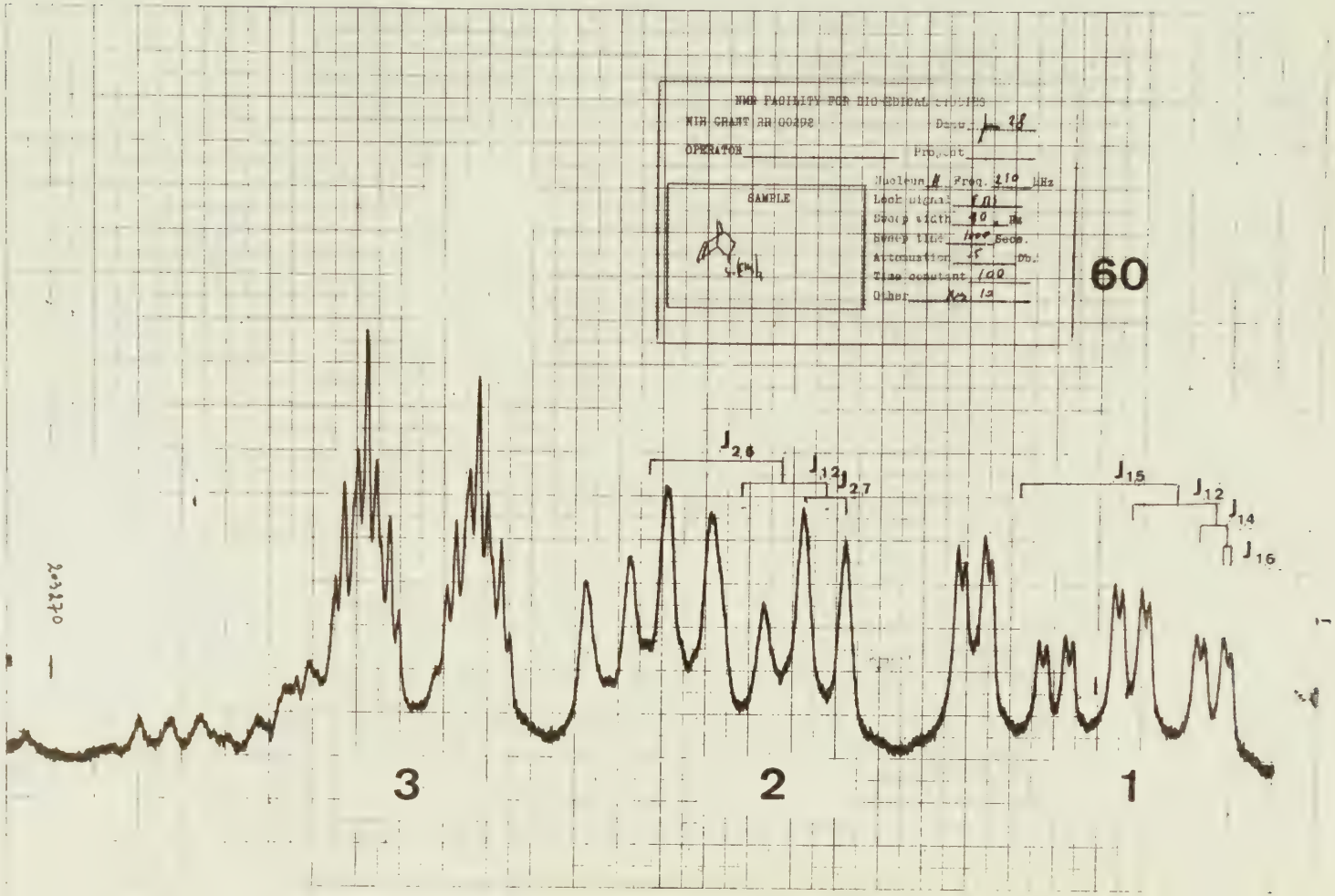
FREQ. FIELD. FREQ. FIELD.

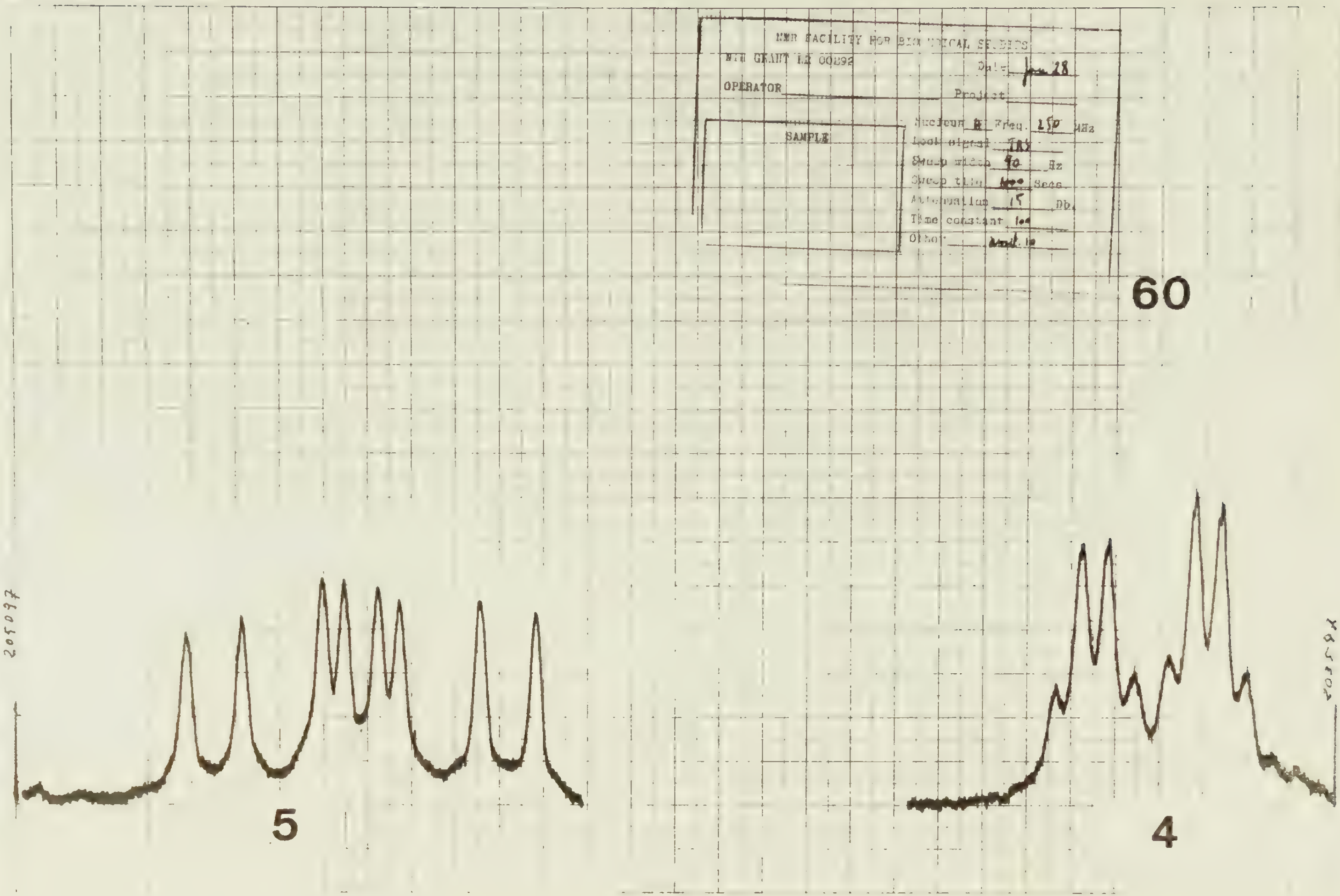
OPERATOR

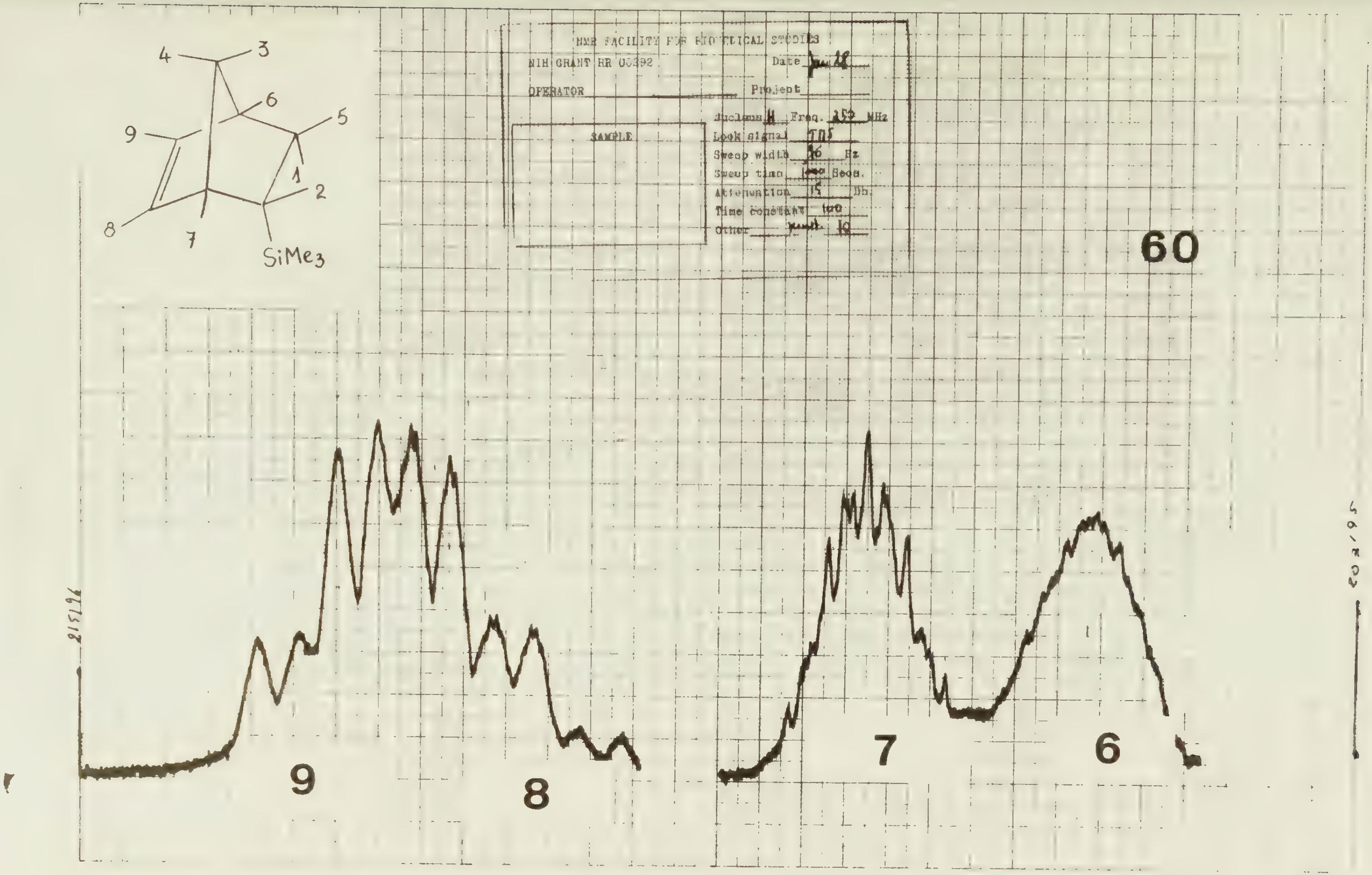
REMARKS.

JEOL

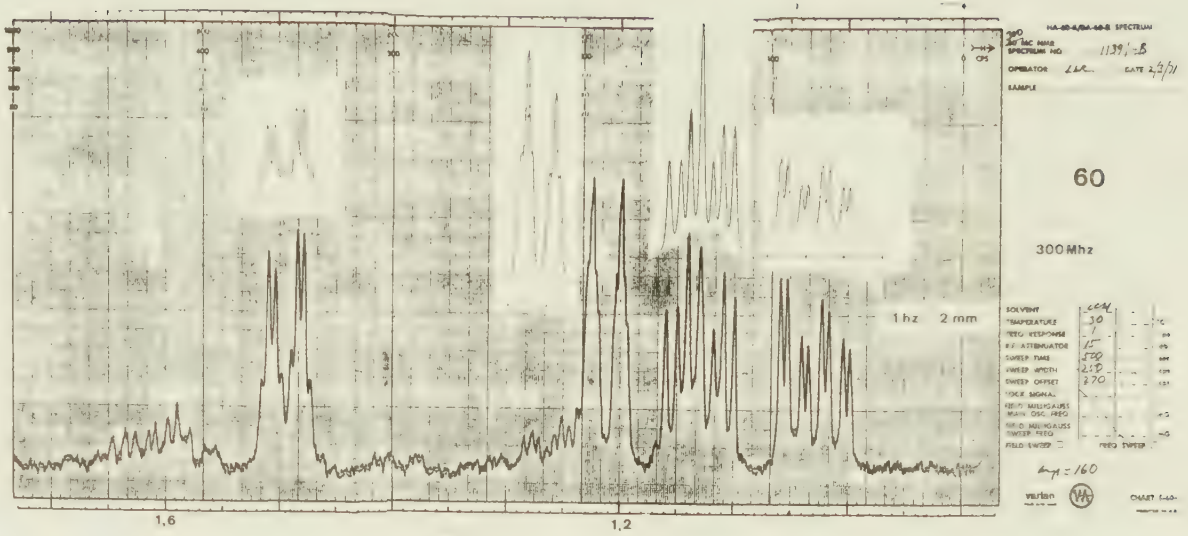
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

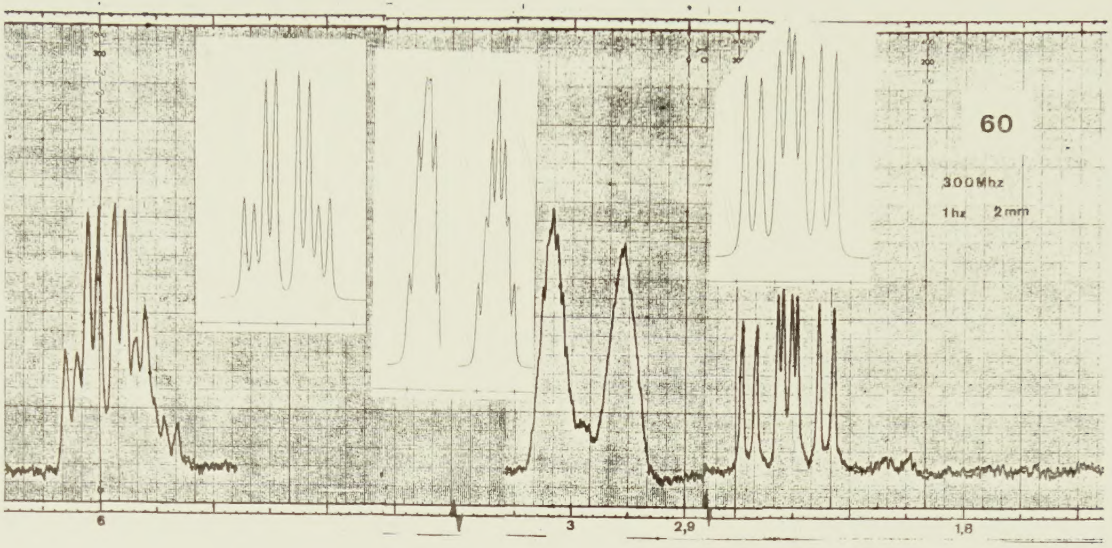

NMR FACILITY FOR BIOMEDICAL STUDIES
NIH GRANT RR 00292
OPERATOR
Date
Project
Nucleus H Freq. 220 MHz
Lock signal
Sweep width 10 Hz
Sweep time 1000 Secs.
Attenuation 45 Db.
Time constant 100
Other
SAMPLE
60
J_{26}
J_{12}
J_{27}
J_{15}
J_{12}
J_{14}
J_{16}
3
2
1


NMR FACILITY FOR BIOMEDICAL STUDIES
NIH GRANT RR 00292
OPERATOR
Date
Project
SAMPLE
Nucleus
Freq.
MHz
Lock signal
Sweep width
Hz
Sweep time
Secs.
Attenuation
Db.
Time constant
Other
60
5
4


NMR FACILITY FOR BIOMEDICAL STUDIES
NIH GRANT RR 00292
Date
OPERATOR
Project
SAMPLE
Nucleus H Freq. 250 MHz
Lock signal TMS
Sweep width Hz
Sweep time Secs.
Attenuation Db.
Time constant
Other
SiMe3
60
9
8
7
6

60
300 MHz
CCl4
3
2
1


60
300 Mhz
1 hz 2 mm
1.6
1.2


60
300Mhz
1hz 2mm
6
3
2,9
1,8